

**CONTROL DE LA DEPOSICIÓN DE AZUFRE ELEMENTAL EN REDES
NACIONALES DE TRANSMISIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE GAS NATURAL**

DIEGO ANDRÉS RIVERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DEL GAS
BUCARAMANGA
2016**

**CONTROL DE LA DEPOSICIÓN DE AZUFRE ELEMENTAL EN REDES
NACIONALES DE TRANSMISIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE GAS NATURAL**

DIEGO ANDRÉS RIVERA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
ESPECIALISTA EN INGENIERÍA DEL GAS**

**Director
GUILLERMO ALEXIS PINEDA
Ingeniero Mecánico**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
ESPECIALIZACIÓN EN INGENIERÍA DEL GAS
BUCARAMANGA
2016**

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION.....	14
1. CONTEXTUALIZACION	16
2. EFECTOS DEL AZUFRE ELEMENTAL EN LINEAS DE TRANSMISION Y EQUIPOS DE GAS NATURAL.....	20
3. AZUFRE, COMPONENTES DE AZUFRE Y GAS NATURAL	24
3.1. PROPIEDADES DEL AZUFRE	24
3.2. COMPOSICION DEL GAS NATURAL.....	28
3.3. EL PROCESO DE “TRANSLACION” DEL AZUFRE.	32
4. COMPOSICION DE LOS DEPOSITOS DE AZUFRE ELEMENTAL	37
4.1. CASO DE ESTUDIO.....	37
4.2. DESCRIPCION DEL SISTEMA.....	38
4.3. HALLAZGOS ADICIONALES DEL ANALISIS DE LA FALLA.....	39
4.4. COMPOSICION DEL POLVO AMARILLO DEPOSITADO	41
5. FORMACION DE AZUFRE ELEMENTAL EN LINEAS DE TRANSMISION DE GAS NATURAL.....	43
5.1. MECANISMO DE LA SUBLIMACION INVERSA DEL AZUFRE	44
5.2. INFLUENCIA DE LA CONDENSAION RETROGADA.....	46
5.3. EL PROCESO DE FORMACION DE PARTICULAS EN LAS LINEAS DE TRANSMISION	49

5.4. DISPERSION Y DEPOSICION DE LAS PARTICULAS.....	57
6. FACTORES ADICIONALES INVOLUCRADOS EN LA FORMACION DE AZUFRE ELEMENTAL EN LAS LINEAS DE TRANSMISION DE GAS NATURAL	62
7. METODOS PARA PREDECIR LA FORMACION Y CANTIDAD DE DEPOSICION DE AZUFRE ELEMENTAL EN UNA LINEA DE TRANSMICION..	63
7.1. TECNICA DEL “MAPA DE EQUILIBRIO” DE PACK.....	63
7.2. MODELO TERMODINAMICO REACTIVO DE SERIN-CEZAC	65
8. METODOS PARA CONTROLAR LA DEPOSICION DE AZUFRE ELEMENTAL EN LAS LINEAS DE TRANSMICION Y DISTRIBUCION DE GAS NATURAL	72
8.1. METODO Y ALGORITMO DE CONTROL WILKES	72
8.2. SISTEMAS Y METODOS DE CONTROL TAYLOR-KIMTANTAS	77
9. CONCLUSIONES	80
10. RECOMENDACIONES PARA MINIMIZAR LA DEPOSICION DE AZUFRE ELEMENTAL	83
BIBLIOGRAFIA	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. El azufre elemental puede restringir considerablemente o bloquear completamente el flujo a través de los equipos de operación.....	15
Figura 2. El polvo negro se puede acumular en las tuberías, causando pérdidas de flujo y fallas prematuras de compresores, instrumentos, y otros equipos.	18
Figura 3. Contaminación por Polvo Negro – Ecopetrol S.A. – ODL Puerto Gaitán, Meta, Colombia.....	19
Figura 4. Raspador inteligente para remover el polvo negro del interior de las líneas de transmisión de Gas Natural	19
Figura 5. Deposición de Azufre en Tubería Aguas Abajo de un Regulador de Presión.....	21
Figura 6. Deposición de Azufre en Internos de un Medidor de Flujo	22
Figura 7. Deposición de Azufre Aguas Abajo de un Medidor de Flujo Tipo Turbina	22
Figura 8. Deposición de Azufre en Tubos Acondicionadores de Flujo.....	23
Figura 9. Diagrama de Fase Simplificado del Azufre.	25
Figura 10. Diagrama de Fase del Azufre	26
Figura 11. Comparación del Azufre en estado de Vapor y el Peso Moléculas en Función de la Temperatura.....	27
Figura 12. Ubicaciones con Potencial para la Deposición de Azufre Durante la Producción de Gas Acido	32
Figura 13. Reacciones Químicas como Mecanismos de Translación y Fuentes de Azufre Libre.....	33
Figura 14. Contribuciones Químicas para la Translación de Azufre Elemental Mediante el Sulfuro de Hidrógeno.....	34
Figura 15. Presencia de Polvo Amarillo y Erosión en Mangas de Válvulas Reguladoras de Presión American Meter	37

Figura 16. City Gate Típico Usado en los Sistemas de Transmisión y Distribución Nacional de Gas Natural	38
Figura 17. Contenido de H ₂ S del Gas Natural del Caso de Estudio	40
Figura 18. Histórico de Temperatura de Entrega por el City Gate del Caso de Estudio	41
Figura 19. Muestra del Polvo Amarillo Depositado en el Caso de Estudio	41
Figura 20. Azufre Elemental Depositado en la Jaula de una Válvula de Control ...	43
Figura 21. Azufre Elemental Depositado en la Tobera de una Turbina de Gas	44
Figura 22. Diagrama de Fase para una Sustancia Pura	45
Figura 23. Diagrama de Fase Ampliado para una Sustancia Pura	46
Figura 24. Diagrama de Fases del Gas Natural Usado Como Ejemplo (Tabla 7)..	47
Figura 25. Diagrama de Fases para la Composición de Gas Usada Como Ejemplo y Modificada.....	48
Figura 26. Términos Involucrados en la Formación de Azufre Elemental en las Líneas de Transmisión.....	50
Figura 27. Simplificación de Procesos Termo-Físicos para la Formación de Partículas dentro de una Línea de Transmisión de Gas	52
Figura 28. Puntos de Rocío del Hidrocarburo para el Gas Natural de Referencia con Vapor de Azufre Agregado.....	54
Figura 29. Mapa de Equilibrio de Azufre Elemental en Concentraciones de (S ₈) para la Composición del Gas Natural de Referencia	55
Figura 30. Mapa Simplificado de Equilibrio de Azufre Elemental en Concentraciones de S ₈ para la Composición de gas Natural de Referencia.....	56
Figura 31. Gradiente Axial Calculado de Presión, Velocidad del Gas, Temperatura del Gas, Grado de Saturación y Diámetro de Partícula en Tobera y Tubo Capilar para Acido Succínico como Solute	60
Figura 32. Variaciones en las Presiones de Vapor del Azufre - HYSYS vs Recientes Investigaciones	64

Figura 33. Esquema General del Modelo Termodinámico Reactivo de Serin-Cezac	66
Figura 34. Envoltorio de Fases para los Gases Estudiados.....	68
Figura 35. Etapas Comunes en una ERM	73
Figura 36. Trayectoria de Proceso del Gas dentro de una ERM sin Control de Deposición de Azufre.....	74
Figura 37. Carta de Formación Incontrolada de Azufre en la garganta de una Válvula de Control de Presión.....	74
Figura 38. Modificaciones de la ERM según Método Wilkes	75
Figura 39. Trayectoria de Proceso del Gas dentro de una ERM con Control de Deposición de Azufre.....	76
Figura 40. Carta de Formación Controlada de Azufre en la Garganta de una Válvula de Control de Presión.....	77
Figura 41. Esquema General del Sistema Taylor-Kimtantas	78
Figura 42. Esquema General del Sistema Taylor-Kimtantas con Recipiente Vertical	79
Figura 43. Esquema General del Sub-Sistema de Limpieza Taylor-Kimtantas	79

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Puntos Comunes para la Deposición de Azufre Elemental y su Impacto Potencial	20
Tabla 2. Comparación de la Regulación para el Transporte del Gas Natural	29
Tabla 3. Métodos, Equipos de Medición y Características Metroológicas	30
Tabla 4. Composición Aproximada del Porcentaje Total de Impurezas de Azufre Contenidas en las Fracciones de Hidrocarburos Aislados durante el Procesamiento del Gas Natural.	36
Tabla 5. Especificaciones de Calidad del Gas Natural en el Punto de Entrada del Sistema de Transporte.....	40
Tabla 6. Resultados del Análisis Químico del Polvo Amarillo Depositado en el Caso de Estudio.....	42
Tabla 7. Composición del Gas Natural Usado Como Ejemplo.....	47
Tabla 8. Composición Molar (%) de los Gases Estudiados	67
Tabla 9. Influencia de la Caída de Presión en la Formación de Azufre Solido - Gas A y Gas B.....	69
Tabla 10. Influencia de la Caída de Presión en la Formación de Azufre Solido - Gas C y Gas D.....	69
Tabla 11. Influencia de la Temperatura en la Formación de Azufre Solido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas A y Gas B	69
Tabla 12. Influencia de la Temperatura en la Formación de Azufre Solido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas C y Gas D	70
Tabla 13. Influencia de la Composición de H ₂ S en la Formación de Azufre Solido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas A/Gas F	71
Tabla 14. Influencia de la Composición de CO ₂ en la Formación de Azufre Solido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas B/Gas E	71

Tabla 15. Influencia de la Composición de Componentes Pesados en la Formación de Azufre Solido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas B/Gas C71

Tabla 16. Elementos y Procesos que Impactan la Velocidad de Formación/Deposición de Azufre Elemental en las Líneas de Transmisión83

RESUMEN

TITULO: CONTROL DE LA DEPOSICIÓN DE AZUFRE ELEMENTAL EN REDES NACIONALES DE TRANSMISIÓN Y DISTRIBUCIÓN DE GAS NATURAL*

AUTOR: DIEGO ANDRES RIVERA**

PALABRAS CLAVE: Deposición de Azufre Elemental, Sublimación Inversa del Azufre, Polvo Amarillo, Polvo Negro, Estación de Regulación y Medición del Gas, *City Gate*, Líneas de Transmisión y Distribución, Caída de Presión.

DESCRIPCION:

El presente trabajo abarca un fenómeno vigente a nivel internacional y que ha sido caso de estudio por varios autores durante décadas, dicho fenómeno se denomina Formación y Deposición de Azufre Elemental y afecta en gran medida a los operadores de líneas de transmisión, distribución y equipos asociados al sector del gas natural. En los últimos años, la presencia de este “polvo amarillo” ha sido persistente y ha causado el corte del suministro de gas en varias Estaciones de Regulación y Medición (*City Gates*) de una importante transportadora nacional.

Lo anterior incentiva abordar formalmente el tema nacionalmente y documentar en detalle el mecanismo de formación y deposición del azufre que afecta a dicho sector para entenderlo en nuestro entorno. Adicionalmente, se requiere establecer un estado del arte de métodos y estrategias desarrollados para predecir, controlar y minimizar sus efectos.

Este documento presenta la contextualización del problema y establece un paralelismo con un fenómeno similar conocido como “polvo negro”. Se identifican los puntos con mayor potencial para la formación de S_8 en una red de transmisión y distribución, junto con sus efectos en la infraestructura del transporte. Seguido se explican las propiedades particulares del azufre, se discuten temas relacionados con la composición del gas que influyen en la formación del S_8 y se describe su proceso de “translación” en las líneas de transmisión. Se presenta un caso de estudio donde se analiza la composición del “polvo amarillo” que afecta a los *city gates* nacionales. Luego se exponen los mecanismos y factores que influyen la formación y deposición del azufre en una corriente de gas. Se resumen algunos métodos actuales desarrollados para predecir y controlar la deposición del azufre. Por último, se plantean las conclusiones y se recapitulan los conceptos claves de la problemática, junto con las recomendaciones para minimizar sus efectos.

* Monografía de Especialización.

** Facultad de Ingeniería Físico – Químicas. Escuela de Petróleos. Director: Guillermo Alexis Pineda, Ingeniero Mecánico, Magister en Gerencia de Negocios MBA y Especialista en Recursos Energéticos.

ABSTRACT

TITLE: ELEMENTAL SULFUR CONTROL IN NATIONAL NATURAL GAS TRANSMISSION AND DISTRIBUTION NETWORKS*

AUTHOR: DIEGO ANDRES RIVERA**

KEY WORDS: Elemental Sulfur Deposition, Sulfur Desublimation, Yellow Powder, Black Powder, Regulating and Metering Station, City Gate, Transmission and Distribution Networks, Drop Pressure.

DESCRIPTION:

The present work address an international phenomenon studied by several authors for decades, this phenomenon is known as Elemental Sulfur Formation and Deposition and strongly impact the transmission and distribution operators and its associated equipment in the gas industry. In the last years, the persistent presence of this “yellow powder” have cause the gas supply cut in some pressure regulating and metering stations (City Gates) of an important national transmission pipeline operator.

The above have motivated the formally approach of the subject inside the country and detailed record of the sulfur formation and deposition mechanism that affects the industry to fully understand it. Further, it’s required to establish a state of art for methods and strategies developed worldwide to predict, control and minimize its effects.

This document presents the problem context and establish the parallelism with a similar phenomenon called “black powder”. It’s identified the locations of a pipeline transmission and distribution network with the potential to form elemental sulfur and the effects on the gas transmission infrastructure. Followed it explains the particular properties of sulfur, some topics related with gas composition that influence the solid sulfur formation are discussed and it describes the “translation” process within transmission pipelines. It’s presented a study case that analyzes the composition of “yellow powder” that impacts a Colombian transmission operator’s city gates. Next it’s exposed the factors and mechanism that influence the sulfur formation and deposition within the gas stream. It’s resumed some actual methods developed to predict and control the sulfur deposition process. Finally, it arises with the principal conclusions and the key concepts are recapitulated for the problem addressed, along with the principal recommendations to minimize its effects.

* Monograph of Specialization

** Faculty of Physical – Chemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Guillermo Alexis Pineda, Mechanical Engineer, Magister MBA and Specialist in Energetic Resources.

INTRODUCCION.

La deposición de azufre elemental (azufre ortorrómbico, S_8) en las redes de transporte y distribución nacional es un problema casi desconocido, aún no bien entendido y en reciente discusión. Su presencia y los daños que causan se asumen como un evento normal o inevitable, por este motivo, se ha convivido con dicho problema sin entender el mecanismo de formación ni plantear estrategias para prevenir su aparición, lo cual puede resultar en un peligro potencial con efectos costos.

La problemática anterior es una consecuencia al hecho de que el gas natural presenta una creciente participación en la actual matriz energética global. Es por este último motivo que, se le brinda mayor atención a dicho combustible, no solo por su potencial de proveer estabilidad en el sector eléctrico, mediante la operación de centrales termoeléctricas, sino también, por sus bondades medio ambientales en comparación con otros combustibles fósiles. Sin embargo, se pueden presentar una gran cantidad de fenómenos durante el transporte del gas natural, tales como: condensación, formación de ácidos e hidratos, erosión de tuberías, congelamiento en accesorios, deposición de azufre, entre otros¹.

La presencia de azufre elemental en las corrientes de gas natural puede tener graves consecuencias en la producción, procesamiento, operación y transmisión del gas natural. Es decir, la formación de este polvo amarillento, conocido como azufre elemental, puede causar erosión en las estaciones de regulación, inutilizar las operaciones de raspado en la tubería y taponar equipos o accesorios, tal y como se observa en la **Figura 1**. Adicionalmente, dicho fenómeno puede afectar la precisión de los instrumentos de medición de flujo (errores por encima del 2%) y causar daños en las partes internas de los medidores. No obstante, su formación puede ser influenciada por cambios en las condiciones de operación, tales como: caída de presión y temperatura, composición del gas y aditivos usados en las tuberías, lo cual es clave para minimizar sus efectos dañinos².

Dicho fenómeno ha sido reportado solo en años recientes y su ubicación común es inmediatamente aguas abajo de puntos con caídas de presión significativas. Por lo tanto, uno de los pasos necesarios para prevenir su formación es entender el mecanismo de formación y deposición. Actualmente se han identificado tres

¹ SANTOS, L. C., *et al.* Study of the Operating Conditions on the Deposition of Natural Gas in Pipelines. En: J. Pet. Environ. Biotechnol. Noviembre, 2013. vol. 4, no. 6, p. 4.

² CEZAC, Pierre., *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 115.

mecanismos posibles los cuales son: formación de condensados, nucleación y sublimación inversa de vapores de azufre³.

Figura 1. El azufre elemental puede restringir considerablemente o bloquear completamente el flujo a través de los equipos de operación.



Fuente: Tomado de OPERATIONS TECHNOLOGY DEVELOPMENT. Mitigation Strategy for Sulfur Deposits in Gas Pipelines. En: Pipe Materials, Repair & Rehabilitation, 2007. vol. 27, p. 49.

El presente trabajo plantea abarcar un problema con el que se convive actualmente en muchos puntos de regulación y medición (ej. *City Gates* y ERMs). En la mayoría de ocasiones, la formación de azufre solo significa un incremento en actividades y costo de mantenimiento, sin embargo, asumir su presencia como algo normal puede conllevar a potenciales daños de mayor gravedad.

Actualmente, las empresas responsables del transporte y distribución del gas deben asumir los sobrecostos generados por la depreciación, desgaste y daños a los equipos asociados, pero en el peor de los casos, la interrupción del suministro de dicho combustible. Por tal motivo, entender y plantear estrategias para mitigar los daños ocasionados por la presencia de azufre significara un gran ahorro de gastos operativos que inevitablemente se le deben transmitir al cliente final.

Se tiene evidencia clara de cómo afecta este fenómeno a algunas de las transportadoras más grandes a nivel nacional, por lo tanto, plantear algunas maneras de evitar la formación de azufre dará mayor robustez, confiabilidad y un mejor beneficio económico en los sistemas actuales y para el suministro del gas natural a nivel nacional.

³ *Ibíd.*

1. CONTEXTUALIZACION

De acuerdo al trabajo de Bissey⁴, se reporta desde alrededor de los años 30's estudios referentes a material depositado por el gas natural en las tuberías de transmisión y se le denomina polvo.

Se resume para esa época que las principales fuentes de dichos depósitos son:

- Corrosión interna del sistema de tuberías (componentes principalmente de hierro, producto de reacciones químicas que ocurren dentro de la tubería).
- Costra/herrumbre original de la tubería (recubrimiento de costra/herrumbre inicial removida del interior de la tubería por la corriente de gas o abrasión debida al polvo en movimiento).
- Residuos de la construcción (materiales extraños introducidos durante la construcción o reparación de los sistemas de tubería).
- Contaminantes arrastrados del pozo (hidrocarburos pesados, agua, sales y pequeñas cantidades de sílice).

Se deduce que la composición del polvo está dominada principalmente de óxidos ferrosos y en menor medida sílice y, por otro lado, que el tamaño de las partículas es totalmente aleatorio y al parecer no depende de la distancia recorrida por las partículas.

Las muestras recolectadas de este polvo en tuberías y equipos muestran una variedad de apariencias. Van desde un color marrón claro pasando por un color marrón rojizo hasta el color negro. Algunas son de apariencia limpia y otras como aceitosa. De igual manera, algunas muestras se caracterizan por tener partículas finas fácilmente separables, otras se aglomeran en grandes cantidades y otras forman pegotes de formas muy irregulares.

El polvo dentro de las tuberías de gas natural es responsable de numerosas dificultades operativas causadas por su deposición, acción abrasiva y consecuentemente efecto corrosivo.

Desde dicha época se menciona de qué manera este polvo afecta el funcionamiento de equipos tales como: válvulas, reguladores, accesorios de tubería (codos, reductores, té) compresores, medidores, instrumentación, entre otros. Afectando seriamente la medición del caudal, desgastando la tubería y accesorios, o en otros casos, reduciendo la capacidad de flujo en las líneas y ocasionando paradas inesperadas del suministro de gas natural.

⁴ BISSEY, L. T. y VILLARREAL, J. F. Natural Gas Pipeline Deposits. En: Mineral Industries Experiment Station. 1954. no. 63. p. 7.

De esta manera, el autor del estudio enfatiza que el efecto nocivo producido por el polvo en el gas natural, por lo general se tiene en cuenta y, por lo tanto, el control de dicho agente es reconocido como un importante problema a resolver por la industria.

Debido a lo anterior, para aquellos tiempos la industria del gas natural ataca el problema implementando principalmente los siguientes equipos: Filtros de malla, *scrubbers* líquidos y *scrubbers* centrífugos secos. Sin embargo, la eficiencia de remoción no depende solamente del aparato, si no también, de la naturaleza del polvo y otros factores controlados por el operador de la línea.

Por otro lado, se observa que el tamaño de las partículas del polvo tiene una distribución aleatoria y un campo magnético puede atraer una gran cantidad de estas partículas. Por lo tanto, varios ensayos dan indicios que la separación magnética puede ser una forma factible, que merece atención, para controlar este fenómeno.

A pesar de las soluciones mencionadas anteriormente, el autor insiste que el entendimiento detallado de las fuentes del polvo y sus propiedades darán una luz en medidas preventivas efectivas o permita una mejor eficiencia en el uso de los equipos de remoción de polvo. Dice el autor: “La solución ideal para este problema sería la prevención de la formación de polvo, pero como es sabido, no se ha encontrado un método satisfactorio”⁵.

Un dato bastante interesante, arrojado por este estudio, hace referencia al hallazgo de muestras de polvo provenientes de líneas de transmisión de Gas Sintético, en las cuales se encontró que sus principales componentes eran:

- Una vasta mayoría de materiales volátiles o combustible.
- Material orgánico (de hidrocarburos pesados y/o lubricantes).
- Altos contenidos de componentes de azufre.
- Bajos niveles de componentes de hierro.

Para la misma época, se estudia el fenómeno de la formación de hidratos y condensados dentro de las líneas de transporte del gas natural, y la manera en que afecta de forma similar a las tuberías, accesorios y equipos asociados. Para las décadas subsecuentes se investigan métodos y prácticas para predecir y minimizar la formación de estos.

En los años posteriores se implementa el término *black powder* o polvo negro para resumir los componentes (polvo) mencionados a lo largo de este capítulo, véase la **Figura 2 y 3**. En la actualidad se utilizan los raspadores (*PIG*) como la principal

⁵ Ibíd., p. 9.

técnica para controlar y mitigar sus efectos en las líneas de transmisión como se puede observar en la **Figura 4**.

Figura 2. El polvo negro se puede acumular en las tuberías, causando pérdidas de flujo y fallas prematuras de compresores, instrumentos, y otros equipos.



Fuente: Tomado de BALDWIN, R. M. Here Are Procedures For Handling Persistent Black-Powder Contamination. En: Oil & Gas Journal, 1998. vol. 96, no. 43, p. 52.

Desde alrededor de los años 60's, la deposición de "azufre elemental" ha sido reconocida en la industria petrolera como un problema operacional que se está presentando, particularmente con el bloqueo parcial, e inclusive completo, de cabezas de pozo y equipos asociados. Sin embargo, la formación y deposición de azufre elemental en sistemas de líneas de transmisión de gas natural y su infraestructura asociada (ej. reguladores, medidores, tubería, instrumentación, etc) ha sido reportada desde los años 80⁶.

La gradual sensibilización de los operadores de gasoductos en años recientes ha dado lugar a una mayor cantidad de sucesos reportados referentes a la deposición de azufre alrededor del mundo. Los expertos sugieren que, la producción de yacimientos de gas que contienen cantidades cada vez mayores de compuestos de azufre, y las variaciones en las prácticas operacionales de las líneas (ej. Incremento de la presión operativa de las líneas, múltiples proveedores de gas, procedimientos de procesamiento / endulzamiento del gas) aumentaran aún más la frecuencia y magnitud de las deposiciones de azufre en los ductos de transmisión⁷.

⁶ OPERATIONS TECHNOLOGY DEVELOPMENT. Mitigation Strategy for Sulfur Deposits in Gas Pipelines. En: Pipe Materials, Repair & Rehabilitation, 2007. vol. 27, p. 49.

⁷ *Ibíd.*

Figura 3. Contaminación por Polvo Negro – Ecopetrol S.A. – ODL Puerto Gaitán, Meta, Colombia.



Fuente: Tomado de SIMONSON, R., 2015. BLACK POWDER SOLUTIONS. [en línea]. www.blackpowdersolutions.com/ [Consultado el 17 mayo 2015].

Figura 4. Raspador inteligente para remover el polvo negro del interior de las líneas de transmisión de Gas Natural



Fuente: Tomado de LINDNER, H. A New Cleaning Approach for Black Powder Removal. En: Lingen Pigging Products and Services Association, 2006. p. 4.

Finalmente, la formación de azufre elemental es un fenómeno un tanto reciente que tiene mucha similitud a los anteriores descritos y en cierta medida interrelacionados. Es decir, los fenómenos del azufre elemental y el polvo negro son los procesos de deposición de partículas más predominantes identificados de las numerosas observaciones realizadas en el interior de tuberías y equipos asociados. Así como el polvo negro es una mezcla de varias formas de sulfuro férrico y otros elementos, incluyendo hidrocarburos, el azufre es claramente un componente clave en la formación de este indeseable contaminante.

2. EFECTOS DEL AZUFRE ELEMENTAL EN LINEAS DE TRANSMISION Y EQUIPOS DE GAS NATURAL

De acuerdo con el trabajo de Pack⁸, las deposiciones del azufre elemental se encuentran con mayor frecuencia inmediatamente aguas abajo de facilidades que reducen presión dentro de las líneas de transporte de gas natural. También pueden encontrarse en lugares, o equipos donde se presenten reducciones de presión significativas y, consecuentemente, ocurre un descenso de la temperatura, similar como ocurre en la expansión del gas a través de una tobera.

Algunos de los puntos más comunes para la deposición de azufre elemental dentro las líneas de transmisión y sistemas asociados se resumen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Puntos Comunes para la Deposición de Azufre Elemental y su Impacto Potencial

Localización de la Deposición de Azufre Elemental	Impacto del Proceso de Deposición
Aguas abajo de las válvulas de control de las turbinas de gas (ver Figura 5).	Válvulas de control producen un desprendimiento periódico incontrolado de depósitos de azufre dentro de las boquillas del gas combustible. Esto tiene el potencial de causar retroceso de llama y retención de la llama del sistema produciendo daños físicos al equipo.
Deposición en los internos de los medidores de flujo (ver Figura 6).	Perdida de exactitud en los equipos de medición de gas. Tales depósitos pueden producir lecturas erráticas por encima o por debajo del valor real.
Deposición alrededor de las válvulas de control de presión.	Impacto desfavorable en el movimiento del vástago. Potencial de taponamiento del orificio de la válvula.
Recubrimiento de termo-pozos, paredes de tuberías y elementos de acondicionamiento de flujo (ver Figura 7 y 8).	Degradación general del desempeño. Potencial para detener el flujo de gas por ejemplo en el caso de un elemento acondicionador de flujo.
Deposición en la garganta de toberas de flujo crítico.	Las toberas no pueden ser usadas más para propósitos de medición / calibración.

⁸ PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 8.

Localización de la Deposición de Azufre Elemental	Impacto del Proceso de Deposición
Recubrimientos de los filtros en línea y en los internos de la carcasa de los filtros.	Incremento en la presión diferencial a través de los elementos de los filtros con potencial de un completo taponamiento, y/o colapso del filtro, con potencial para un daño colateral subsecuente a los equipos aguas abajo.
Recubrimientos de intercambiadores de calor para gas ácido en las plantas de tratamiento de gas natural.	Potencial para el taponamiento, el cual requiere de paradas de la planta.

Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 8.

Figura 5. Deposition de Azufre en Tubería Aguas Abajo de un Regulador de Presión



Fuente: Tomado de PACK, J. David. Unwanted Sulfur Contamination in Natural Gas. Liquefied Natural Gas Developments, 2007. p. 6.

Figura 6. Deposición de Azufre en Internos de un Medidor de Flujo



Fuente: Tomado de PACK, J. David. Unwanted Sulfur Contamination in Natural Gas. Liquefied Natural Gas Developments, 2007. p. 2.

Figura 7. Deposición de Azufre Aguas Abajo de un Medidor de Flujo Tipo Turbina



Fuente: Tomado de PACK, J. David. Unwanted Sulfur Contamination in Natural Gas. Liquefied Natural Gas Developments, 2007. p. 1.

Figura 8. Deposición de Azufre en Tubos Acondicionadores de Flujo



Fuente: Tomado de PACK, J. David. Unwanted Sulfur Contamination in Natural Gas. Liquefied Natural Gas Developments, 2007. p. 6.

Las consecuencias de la presencia de azufre elemental varían, pueden ir desde una disminución leve, hasta una interrupción completa del suministro de gas o falla de equipos. Daños considerables a equipos rotativos, incluyendo incendios, han sido atribuidos a la presencia de azufre elemental. La presencia de azufre elemental no solo se traduce en una potencial interrupción del suministro del gas, sino también en el acarreamiento de significantes y costosas demandas en el mantenimiento de los sistemas.

La tendencia con las líneas de transmisión nuevas es que sean operadas a presiones mayores (ANSI Clase 900 ahora son comunes), por lo tanto, se anticipa el incremento en la incidencia y magnitud del proceso de deposición de azufre. Aunque el azufre elemental es referido como el principal elemento depositado, existen claramente otros elementos y compuestos involucrados. Una gran cantidad de estudios se han llevado a cabo acerca de las potenciales reacciones químicas, dentro de las líneas de transmisión de gas natural, relacionadas con la formación de azufre y sus componentes asociados.

3. AZUFRE, COMPONENTES DE AZUFRE Y GAS NATURAL

La interacción entre las propiedades particulares del azufre y de los componentes que puede formar, junto con las características del gas natural, brindan las condiciones propicias para la formación, translación y deposición del azufre elemental dentro de las redes de transporte y distribución de gas natural.

3.1. PROPIEDADES DEL AZUFRE

Como lo resume Pack⁹, el azufre es el elemento con número atómico de 16, siendo posicionado en el segundo lugar del grupo VI en la Tabla Periódica, y por lo tanto no es metálico. El azufre es un componente esencial de la biosfera, con alrededor del 1% de la masa seca de los organismos vivos siendo azufre. Después del carbón y el hidrogeno, el azufre es el tercer constituyente más abundante del petróleo crudo.

El azufre tiene propiedades similares a las del oxígeno y selenio. Cuando se comporta como un agente oxidante, se puede combinar activamente con una gran cantidad de elementos para formar sulfuros. Adicionalmente, puede ser oxidado produciendo componentes tales como el dióxido de azufre (SO₂) y el trióxido de azufre (SO₃), los cuales pueden reaccionar con agua para formar ácidos.

El azufre elemental se presenta en varias formas alotrópicas en diferentes estados físicos. A diferencia de la mayoría de elementos, los cuales tienen un solo punto triple, el azufre tiene cuatro como se muestra en la **Figura 9**. El azufre elemental que se encuentra en las líneas de transmisión de gas natural esta predominantemente en la forma ortorrómbica (α), estando compuesta de ocho moleculares de azufre, las cuales se denotan como (S₈) o azufre ortorrómbico, el cual es termodinámicamente estable a las condiciones operativas normales de una línea de transmisión.

El azufre se cristaliza en al menos dos formas distintas, la denominada ortorrómbica (α) y la forma monoclinica (β). La forma cristalina ortorrómbica es el tipo más abundante de azufre sólido. A condiciones normales atmosféricas, esta forma de azufre es estable hasta los 368.7 K (95.6 C). Por encima de esta temperatura es transformado en cristales de forma monoclinica. Igualmente, la forma del azufre monoclinico es estable hasta su punto de fusión de 392.5 K (119 C).

Con referencia a la **Figura 10**, la línea que une los puntos triples A-D representa la transición cristalina normal del azufre ortorrómbico a monoclinico y la línea que une

⁹ Ibíd. p. 36.

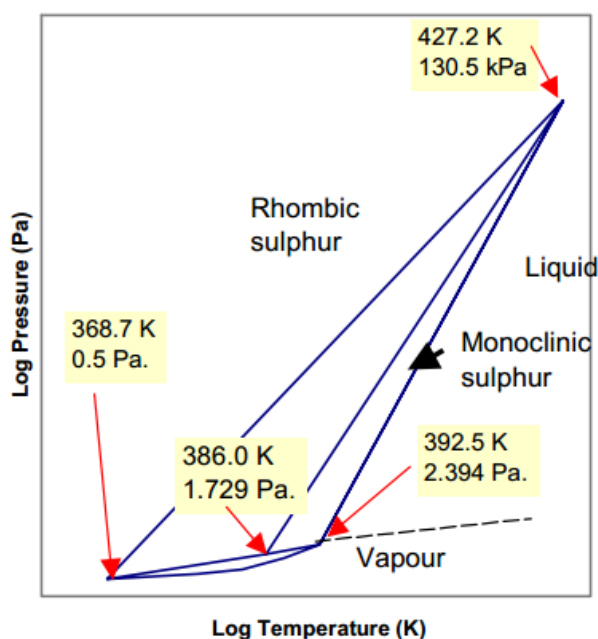
los puntos triples B-D representado la curva de fusión del azufre monoclínico (sólido a líquido).

Si el azufre ortorrómbico se calienta rápidamente, la transición a fase líquida se puede alcanzar sin formar azufre monoclínico. Esto da como resultado la formación de los cuatro puntos triples del azufre como se muestran en la **Figura 10**. Esto significa que el azufre ortorrómbico se funde a temperaturas más bajas que lo hace el azufre monoclínico.

Figura 9. Diagrama de Fase Simplificado del Azufre.

Some Sulphur Properties:

Atomic number	16
Atomic mass	32.06
Density @ 293.15 K (kg/m ³)	
- Rhombic	2070
- Monoclinic	1960
- Nacreous	2050
- Amorphous	1920
Critical temperature	1313.1 K
Critical pressure	11.75 MPa.
Critical volume	158 cm ³ /mol

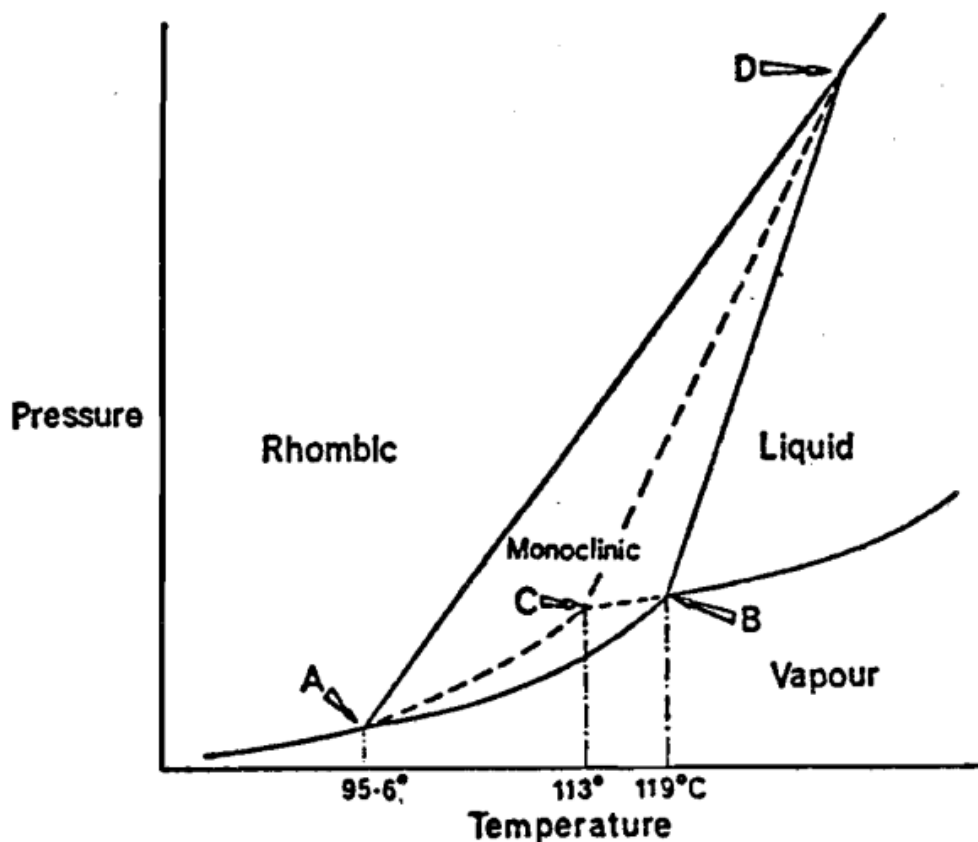


Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 36.

De las **Figuras 9 y 10**, se pueden resumir los cuatro puntos triples de azufre así:

- Punto Triple Ortorrómbico, Monoclínico y Vapor (A) @ 368.7 K (95.6 C) & 0.5 Pa.g. (14.7 psia).
- Punto Triple Monoclínico, Líquido y Vapor (B) @ 392.5 K (119 C) & 2.394 Pa.g. (14.7 psia).
- Punto Triple Ortorrómbico, líquido y Vapor (C) @ 386.0 K (113 C) & 1.729 Pa.g. (14.7 psia).
- Punto Triple Ortorrómbico, Monoclínico y Líquido (D) @ 427.2 K (154 C) & 130.5 kPa.g. (19 psig).

Figura 10. Diagrama de Fase del Azufre



Fuente: Tomado de GOH, N. K. y CHIA, L. S. Teaching Phase Diagrams of Sulphur and Phosphorus.
En: Teaching and Learning, vol. 4, no. 1, p. 19.

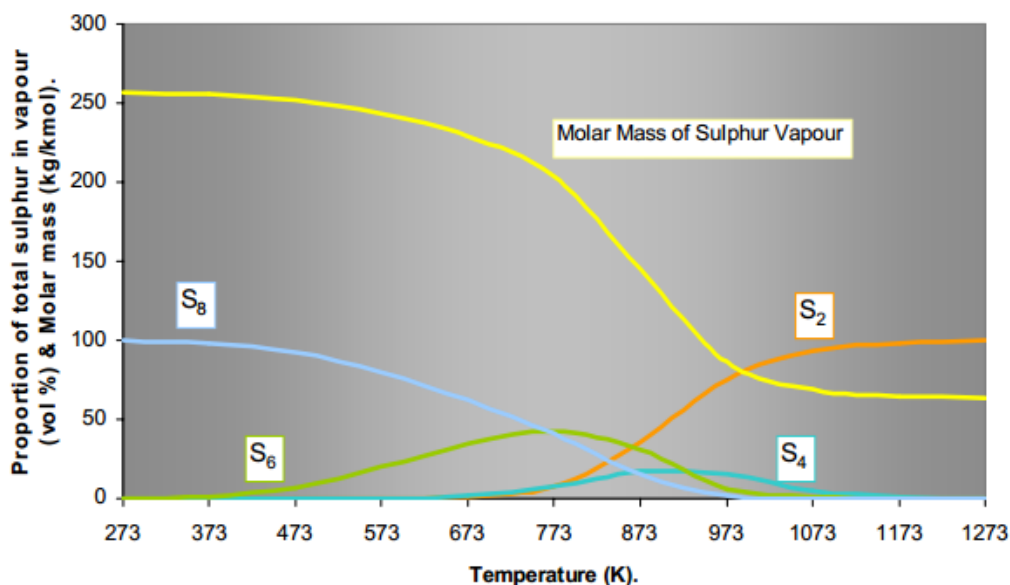
En la forma de vapor, el azufre se disocia a medida que la temperatura se incrementa, pasando de (S_8) a través de clases intermedias (S_6) y (S_4) hasta finalmente (S_2). Esto resulta en una variedad de masas molares, como se muestra en la **Figura 11**.

El azufre es un potente oxidante de materiales orgánicos e inorgánicos. Una gran cantidad de metales pueden reaccionar con el azufre no solo a altas temperaturas sino también a condiciones ambientales, independientemente de la presencia de oxígeno. Este elemento único puede reaccionar con agua para formar ácidos sulfúrico y sulfuroso a temperaturas moderadas. Estos ácidos reaccionan con el acero de las líneas de transmisión y forman poli-sulfuros los cuales permiten que se establezca un mecanismo de corrosión conocido como *pitting*.

Es relevante recalcar que, en el rango de bajos y medianos pesos moleculares de hidrocarburos, los cuales están generalmente considerados como los que llegan hasta el pentacosano (C_{25}), el azufre está asociado solo con las moléculas de

carbón e hidrógeno. En las fracciones más pesadas está frecuentemente contenido en moléculas largas policíclicas que abarcan elementos adicionales como el nitrógeno y el oxígeno.

Figura 11. Comparación del Azufre en estado de Vapor y el Peso Moléculas en Función de la Temperatura.



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 38.

El azufre es también soluble en una numerosa cantidad de componentes, tales como el sulfuro de carbono (CS₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), benceno (C₆H₆), octano (C₈H₁₈) y hexano (C₆H₁₄).

Los componentes de azufre que se encuentran asociados con componentes hidrocarburos livianos y medianos se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- Tioles, también conocidos como mercaptanos.
- Sulfuros.
- Bisulfuros.
- Derivados del tiofeno.

Adicionalmente se puede hacer una clasificación de estos componentes de azufre entre grupos corrosivos y no corrosivos.

3.2. COMPOSICION DEL GAS NATURAL.

Aunque el gas natural es una mezcla bastante compleja de esencialmente hidrocarburos de cadenas parafínicas lineales con algunos componentes inertes, ambos con el potencial de estar acompañados de una gran cantidad de impurezas, es importante apreciar que este trabajo esta fundamentalmente enfocado en el desempeño y el impacto de la formación de azufre elemental y su deposición en las líneas de transmisión debidos a la calidad del gas natural entregado a las líneas de transmisión y no al obtenido en los pozos de producción¹⁰.

Este trabajo está centrado en las condiciones operativas que se encuentran normalmente en las líneas de transmisión a altas presiones, las cuales transportan gas hacia los consumidores domésticos, comerciales e industriales. Esto significa que el gas debe estar clasificado como “seco” y “dulce”.

Por lo tanto, las propiedades de los componentes del gas natural están generalmente bien documentado y no serán analizados en este documento.

Para cumplir con los requerimientos de gas natural especificados, los cuales están invariablemente bien establecidos por las partes involucradas en la producción, transporte y distribución del gas natural, los niveles totales de componentes inertes e impurezas dentro de la corriente del gas, tienen valores bien definidos como se muestra en la **Tabla 2**.

A pesar de que la mayoría de los sistemas de líneas de transmisión de gas natural tienen un cromatógrafo en línea para la medición aproximada y continua en tiempo real y el monitoreo de la calidad del gas, pequeñas cantidades de contaminantes, poco a poco, entran o se forman dentro de las líneas de transmisión aguas abajo.

Además, se debe apreciar que los cromatógrafos, tal y como se usan en las líneas de transmisión, en el caso que los haya, están generalmente limitados a determinar hidrocarburos parafínicos hasta (H6+), o en lo posible hasta (H9+) y el resto de componentes inertes se reportan acumulados. Los componentes inertes más comunes son el (CO₂) y (N₂) los cuales también son medidos por el cromatógrafo, pero se muestran sumados.

Aunque se deben tomar muestras representativas de la corriente de gas que fluye para el propósito de determinar un análisis más completo, estas muestras son escasamente tomadas y, por lo tanto, no necesariamente representan una composición real del día al día. Adicionalmente, estas técnicas de muestreo pueden ser defectuosas en la apropiada determinación de algunos componentes, especialmente si la presión de la línea de transmisión se incrementa continuamente.

¹⁰ *Ibíd.*, p. 25.

Lo anterior se debe a que, a medida que se incrementa la diferencia entre las presiones de la muestra y la presión operativa de la línea de trasmisión, es mayor la probabilidad de que una condición de sublimación inversa exista.

Tabla 2. Comparación de la Regulación para el Transporte del Gas Natural

ESPECIFICACIONES	SISTEMA DE UNIDADES	REGULACIÓN DE LA CALIDAD DEL GAS NATURAL							
		COL	MÉX	AUS	EASEE	ALEM	UK	CAN	
Máximo poder calorífico bruto (GHV) ¹	MJ/m ³	42,8	41,55	--	54,15	47,16	42,3	54,7	
Mínimo poder calorífico bruto (GHV)	MJ/m ³	35,4	35,42	--	46,52	30,24	36,9	36,14	
Contenido de líquidos ²	--	Libre de líquidos	Libre de líquidos	Libre de líquidos	Libre de líquidos	--	Libre de líquidos	Libre de líquidos	
Contenido total de H ₂ S máximo	mg/m ³	6	6,1	5,7	5	5	5	6	
Contenido total de azufre máximo	mg/m ³	23	150	50	30	30	50	23	
Contenido CO ₂ , máximo	% volumen	2	3	--	2,5	En evaluación.	2,5	2	
Contenido de N ₂ , máximo	% volumen	3	5	--	--	En evaluación	--	3	
Contenido de inertes máximo ³	% volumen	5	5	7	6	6	7	--	
Contenido de Oxígeno máximo	% volumen	0,1	0,2	0,2	0,01	3	0,2	0,4	
Contenido de agua máximo	mg/m ³	97	112	73	-8°C a 69 barg	-10°C a 75 barg	50	113,2	
Temperatura de entrega máximo	°C	49	50	50	--	--	--	--	
Temperatura de entrega mínimo	°C	7,2	10	2	--	--	--	--	
Contenido máximo de polvos y material en suspensión ⁴	mg/m ³	1,6	Libre de partículas	Libre de partículas	Libre de partículas	Libre de partículas	Libre de partículas	Libre de partículas	
Índice de Wobbe	MJ/m ³	--	45,8 a 50,6	46,0 a 52,0	47,4 a 54,7	46,08 a 56,52	47,4 a 54,7	Variable	
Contenido de Hidrógeno	% volumen	--	--	--	0,1	--	0,1	--	
Contenido de Mercaptano máximo	mg/m ³	--	--	5	6	6	6	5	
Índice de combustión incompleta	--	--	--	--	--	0,46	0,46	--	
Índice de hollín	--	--	--	--	--	0,6	0,6	--	
Condiciones estándar	Ps	KPa	101,008	98,071	101,325	101,325	101,325	101,325	101,559
	Ts	K	288,705	293,150	288,150	273,150	273,150	288,150	288,706

Fuente: Tomado de HERNANDEZ, S. M., FUENTES, J. A., ABRIL, H. y CDT DEL GAS. Perspectiva de Análisis Tecnológico a los Límites de Especificación de la Calidad del Gas Natural Establecidos en la Regulación Colombiana. En: MET&FLU, 2010. vol 02, p. 9.

Tabla 3. Métodos, Equipos de Medición y Características Metrológicas

CONTAMINANTE	ESPECIFICACIÓN DEL MÉTODO	CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS ²⁷			
		Alcance de Medición (mg/m ³)	Repetibilidad (mg/m ³)	Reproducibilidad (mg/m ³)	
Ácido sulfhídrico H ₂ S	ASTM D4084. Análisis de H ₂ S en gases combustibles (Método de la velocidad de reacción del acetato de plomo).	0 - 1253	6,3	8,3	
		1390 - 12515	63,0	83,4	
	ASTM D4810. Análisis de H ₂ S en gas natural empleando tubos detectores.	4,2 - 167	+/- 16,7	--	
		69,5 - 6950	+/- 347,7	--	
	ASTM D1945. Análisis de gas natural por cromatografía de gases.	0 - 1253	139	278	
		1390 - 12515	556	973	
Azufre Total	ASTM D4468. Azufre total en gases combustibles por hidrogenólisis y Colorimetría Radiométrica.	Alcance de Medición (mg/m ³)	Repetibilidad (mg/m ³)	Reproducibilidad (mg/m ³)	
		1,39	0,22	0,36	
		0,14	0,07	0,11	
	ASTM D7493. Medición en línea de compuestos azufrados en Gas Natural y Gases Combustibles por cromatografía de gases y detección electroquímica.	Componentes	Concentración (mg/m ³)	Repetibilidad (mg/m ³)	
		H ₂ S	8,1	+/- 0,065	
		Metil mercaptano	12,5	+/- 0,090	
		i-Propil mercaptano	3,6	+/- 0,050	
		t-Butil mercaptano	9,19	+/- 0,041	
	ASTM D6228. Determinación de compuestos sulfurados en gas natural y gases combustibles por cromatografía de gases y detección de llama fotométrica.	Tiofeno	16,9	+/- 0,24	
		Sulfuro de Carbonilo	5,08	+/- 0,15	
		Sulfuro de dimetilo	11,6	+/- 0,38	
		Disulfuro de dimetilo	7,7	+/- 0,23	
	Dióxido de Carbono (CO ₂)	ASTM D1945. Análisis de Gas Natural por Cromatografía de gases	Tiofeno	22,16	+/- 0,55
			Alcance de Medición (% Mol)	Repetibilidad (% Mol)	Reproducibilidad (% Mol)
0 - 0,09			0,01	0,02	
0,1 - 0,9			0,04	0,07	
1,0 - 4,9			0,07	0,10	
5,0 - 10		0,08	0,12		
Análisis de CO ₂ por Espectroscopia Infrarroja.	Mayor a 10	0,10	0,15		
	0 - 9,0	0,017	0,003		

CONTAMINANTE	ESPECIFICACIÓN DEL MÉTODO	CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS ²⁷		
		Alcance de Medición (% Mol)	Repetibilidad (% Mol)	Reproducibilidad (%Mol)
Nitrógeno (N ₂)	ASTM D1945. Análisis de Gas Natural por Cromatografía de gases	0 – 0,09	0,01	0,02
		0,1 – 0,9	0,04	0,07
		1,0 – 4,9	0,07	0,10
		5,0 – 10	0,08	0,12
		Mayor a 10	0,10	0,15
Oxígeno (O ₂)				
Hidrógeno (H ₂)	Análisis de Oxígeno por Espectrofotometría	No existen datos de precisión disponibles para este método.		
	Análisis de Oxígeno por el efecto de la reducción electroquímica	No existen datos de precisión disponibles para este método.		
	Análisis de H ₂ por espectroscopia.	No existen datos de precisión disponibles para este método.		
Humedad (H ₂ O)	ASTM D1142. Contenido de Vapor de agua por medición de la temperatura del Punto de Rocío.	No existen datos de precisión disponible para este método.		
	ASTM D4888. Vapor de agua en Gas Natural usando Tubos detectores.	La precisión considerada generalmente es de +/- 25% del valor de la lectura.		
	ASTM D5454. Contenido de vapor de agua en gases combustibles empleando analizadores de humedad electrónicos.	Los datos de precisión se están preparando para este método de ensayo mediante un estudio entre laboratorios.		
Dew Point de Hidrocarburo	ASTM D1142. Contenido de Vapor de agua por medición de la Temperatura del Punto de Rocío.	No existen datos de precisión disponibles para este método.		

Fuente: Tomado de HERNANDEZ, S. M., FUENTES, J. A., ABRIL, H. y CDT DEL GAS. Perspectiva de Análisis Tecnológico a los Límites de Especificación de la Calidad del Gas Natural Establecidos en la regulación colombiana. En: MET&FLU, 2010. vol 02, p. 15.

Algunas investigaciones muestran el impacto, o el impacto potencial, de la mayoría de contaminantes conocidos que se pueden encontrar dentro de los sistemas de transmisión de gas natural, aun si se presentan en niveles de trazas, pueden contribuir directamente o indirectamente a la formación de deposiciones de azufre elemental. Lo anterior ha resultado en un importante tema de investigación, en especial con aquellos componentes que pueden llegar a no ser medidos o inadecuadamente medidos como él (H₂S) y/o el (S₈) porque su concentración se incrementa aguas abajo de los puntos de medición y/o extracción.

Tampoco es objetivo de este trabajo indagar los métodos de medición actuales de medición del azufre libre y componentes de azufre en los puntos de entrega hacia las líneas de transmisión, sin embargo, se deja claro que su inapropiada medición y/o estrategias de control son una potencial fuente de presencia de azufre elemental en equipos que regulan o reducen presión y demás equipos aguas abajo. Sin embargo, en la **Tabla 3**, se resumen los métodos que se utilizan a nivel nacional para la determinación de la cantidad de los componentes no hidrocarburos del gas natural.

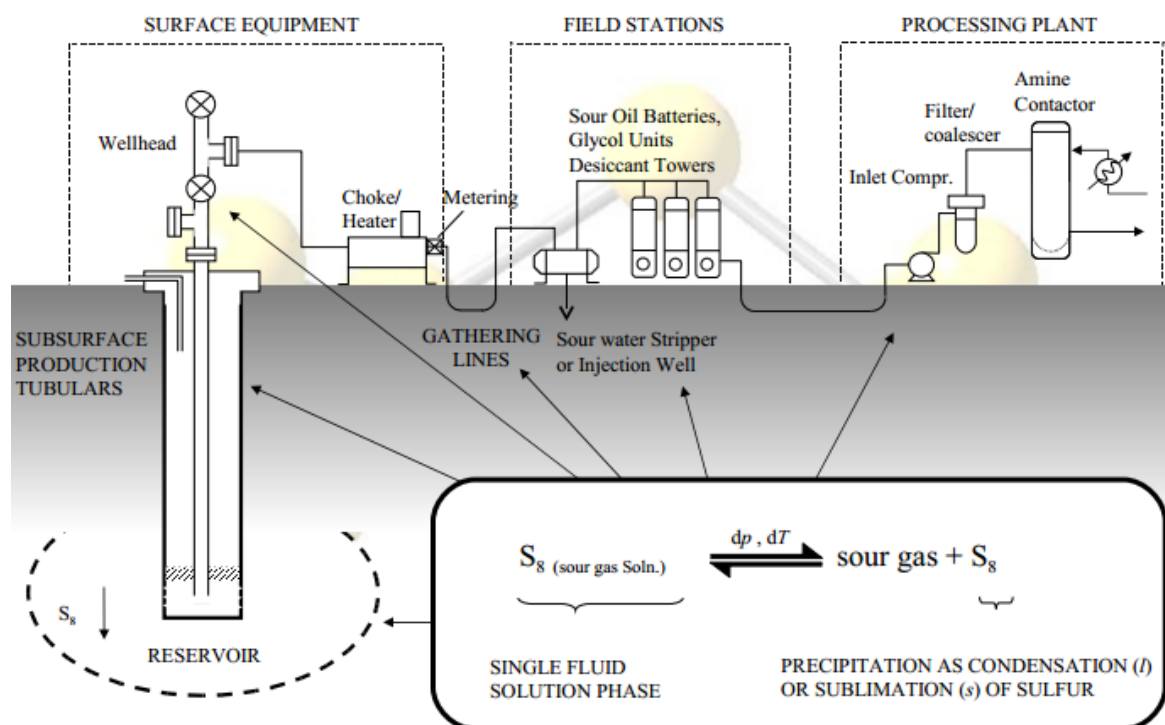
3.3. EL PROCESO DE “TRANSLACION” DEL AZUFRE.

De la misma manera que lo expone Pack¹¹, este capítulo trata con los procesos físicos, químicos y termodinámicos que contribuyen con la conservación del azufre y componentes del azufre durante el proceso de transporte del gas natural desde el yacimiento hasta el consumidor final.

El termino proceso de “translación” del azufre se implementa a lo largo de este trabajo para poder explicar dicho fenómeno.

Si bien existen una gran cantidad de procesos para acondicionar los hidrocarburos y fluidos asociados extraídos, los cuales se diseñan específicamente para remover o minimizar contaminantes y/o condiciones indeseadas, la gran complejidad del entorno relacionado con el transporte del gas natural se las arregla para contribuir con la presencia de componentes de azufre y/o de azufre libre que posteriormente se puede convertir en azufre elemental como muestra la **Figura 12**.

Figura 12. Ubicaciones con Potencial para la Deposición de Azufre Durante la Producción de Gas Acido



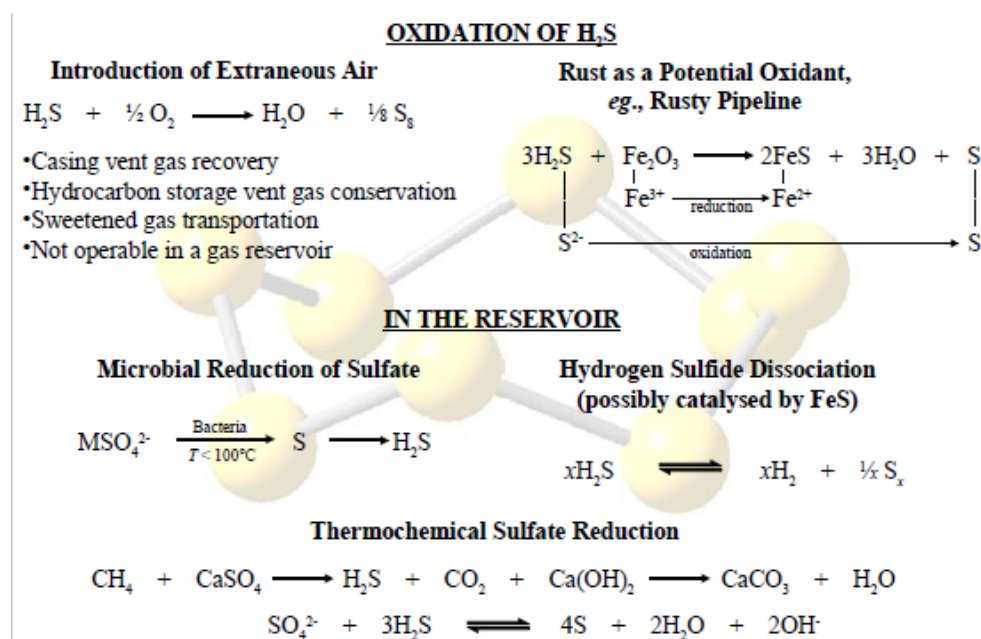
Fuente: Tomado de MARRIOTT, R. A., *et al.* Native Elemental Sulfur in Sour Gas: Characterization and Phase Behavior. Alberta Sulphur Research Ltd., 2010. p. 3.

¹¹ *Ibíd.*, p. 39.

Para el entendimiento adecuado de la deposición de azufre en el proceso del transporte del gas natural, se debe enfatizar que simplemente se requiere la presencia de trazas (ppm) de azufre libre o componentes de azufre para que dicho fenómeno pueda ocurrir. A pesar que se pueden obtener altas eficiencias en las facilidades modernas de gas natural para la remoción de azufre, componentes de azufre, humedad y otros contaminantes de la corriente del gas natural, la remoción absoluta de todos estos los elementos indeseados no es ni técnicamente ni económicamente viable.

Para obtener una correcta apreciación de la complejidad del ciclo del azufre, las investigaciones no se pueden limitar simplemente a las observaciones de las reacciones químicas dentro de las líneas de transmisión del gas natural. El correcto enfoque debe tener en cuenta la formación, transformación y translación del azufre y derivados del azufre desde el yacimiento del hidrocarburo, a través de las operaciones de procesamiento el gas y las posibles reacciones químicas que pueden ocurrir dentro de las tuberías del sistema de transporte, como muestra la **Figura 13**.

Figura 13. Reacciones Químicas como Mecanismos de Translación y Fuentes de Azufre Libre

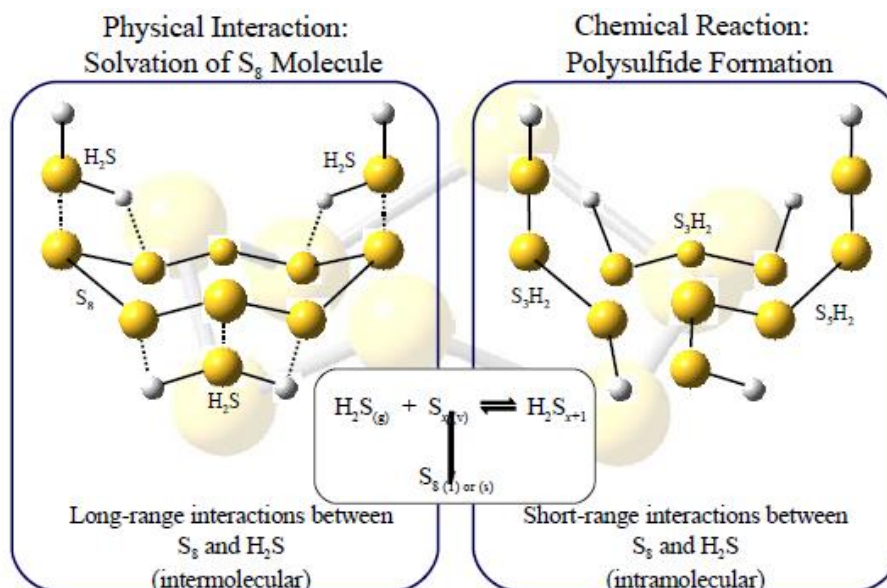


Fuente: Tomado de MARRIOTT, R. A., *et al.* Native Elemental Sulfur in Sour Gas: Characterization and Phase Behavior. Alberta Sulphur Research Ltd., 2010. p. 4.

Dentro del yacimiento del hidrocarburo, a medida que la presión y la temperatura disminuyen hasta la cabeza del pozo, es comprensible que la solubilidad del azufre dentro del fluido hidrocarburo disminuya a medida que se aproxima a la cabeza del pozo. Esto dará como resultado que se presente azufre elemental en las tuberías que se encuentran en la parte superior del pozo.

Sin embargo, la situación se vuelve más compleja a medida que se incrementa el potencial para que el azufre reaccione y/o “asocie” con otros gases para producir poli-sulfuros o sulfatos, véase **Figura 14**. Esto es lo que proporciona el mecanismo adecuado para la “translación” del azufre a lo largo de la corriente de gas hasta los sistemas de almacenamiento y tratamiento, así como de los componentes de azufre como el sulfuro de carbonilo (COS) y bisulfuro de carbono (CS₂). Es de notar que las concentraciones de (COS) y (CS₂) también tenderán a incrementar a medida que las temperaturas en el yacimiento sean mayores, probablemente debido al incremento de las reacciones entre el (H₂S) y el (CO₂).

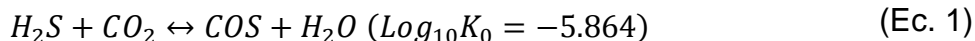
Figura 14. Contribuciones Químicas para la Translación de Azufre Elemental Mediante el Sulfuro de Hidrógeno



Fuente: Tomado de MARRIOTT, R. A., *et al.* Native Elemental Sulfur in Sour Gas: Characterization and Phase Behavior. Alberta Sulphur Research Ltd., 2010. p. 13.

Si bien el (COS) es un componente normalmente presente en el gas natural, a condiciones del pozo tiende a ser hidrolizado para retornar a (H₂S) y (CO₂) a medida que el gas se encuentra normalmente saturado con agua. También puede ocurrir que, aun aplicando procesos para eliminar cualquier presencia de agua mediante el uso de tamices, los cuales son agentes bastante efectivos para la deshidratación

del gas, este proceso puede generar una reacción contraria que permite la generación de mayores concentraciones de (COS) y nuevamente agua, tal y como se puede resumir en la **Ec. 1**:



Por consiguiente, en los puntos de entrada a las líneas de transmisión de gas natural existe el potencial no solo de tener vapor de azufre en la corriente del gas, si no también, una numerosa cantidad de derivados del azufre tales como (H_2S), (COS), poli-sulfuros, mercaptanos y otros aditivos. Las reacciones químicas potenciales son numerosas, muy variadas y es un tema que sigue en investigación, por lo tanto, no es objetivo de este trabajo indagar cada posible reacción, para consultar a fondo este tema el lector puede hacer uso de las referencias bibliográficas de este trabajo¹².

Una revisión básica de la cadena del procesamiento del gas natural en una facilidad típica hace notar que, el gas que entra a las líneas de recolección inicialmente pasa por un separador o *slug catcher* donde se extraen los líquidos que vienen con el gas. La corriente de gas luego se envía a una unidad de endulzamiento donde los gases ácidos son removidos. Los componentes (H_2S) y (CO_2) serán los principales gases ácidos que se requieren remover. La unidad de endulzamiento debe ser diseñada para remover (H_2S) por debajo de los niveles requeridos, sin embargo, quedara una cantidad remanente muy pequeña (alrededor menor que 2ppmv) de (H_2S) residual en la corriente de gas, la cual puede estar saturada con vapor de agua y acompañada con posibles cantidades considerables de hidrocarburos pesados.

Las especificaciones del gas en las líneas de transmisión requieren que las cantidades de vapor de agua e hidrocarburos pesados se mantengan dentro de unos niveles máximos aceptables.

Existen una variedad de diferentes métodos disponibles para la remoción de vapor de agua e hidrocarburos pesados, algunos de estos métodos pueden ser los siguientes:

- Absorción (ej. solventes como el glicol).
- Adsorción (ej. camas fijas de tamices moleculares o zeolitas).
- Permeación del gas.
- Refrigeración.

¹² *Ibíd.*, p. 43.

A pesar de los procesos anteriormente mencionados por los que atraviesa la corriente de gas, el azufre se puede mantener contenido entre las diferentes fracciones de hidrocarburos del gas natural. La **Tabla 4**, provee una guía aproximada de cómo se puede hospedar impurezas de azufre dentro de los componentes hidrocarburos del gas natural.

Tabla 4. Composición Aproximada del Porcentaje Total de Impurezas de Azufre Contenidas en las Fracciones de Hidrocarburos Aislados durante el Procesamiento del Gas Natural.

Hydrocarbon fraction	H ₂ S (%)	COS (%)	Mercaptans (%)
Ethane	50	10	
Propane	50	90	90
Butane			10

Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 42.

En el ambiente interno de las líneas de transmisión del gas, existen una gran variedad de problemas referentes a presiones, temperaturas, flujos, composiciones del gas y confinamiento con los que se deben lidiar. Como se presentará en los capítulos siguientes, en las condiciones de sublimación inversa del vapor de azufre, existe una elevada probabilidad de que algunos componentes de hidrocarburos pesados simultáneamente se condensen dentro de la corriente del gas.

Esto se complica aún más por el hecho de que existirá una pequeña y variable cantidad de partículas contaminantes en el gas. Sumado a esto está el hecho que, con toda probabilidad, el proceso de sublimación inversa no es continuo y que el régimen del flujo está fuertemente dominado por distorsiones del perfil del flujo antes del punto de regulación de presión (punto de sublimación inversa), y como el vapor de azufre se encuentra en concentraciones desconocidas, el modelamiento de este fenómeno no se puede realizar de una manera práctica.

Es importante recalcar aquí que, aunque las reacciones químicas y la solubilidad del azufre elemental y otros componentes de azufre con una gran variedad de elementos son los principales mecanismos que permiten la "translación" y persistencia de trazas de azufre libre en las corrientes de gas natural, por si solas no son la suficiente explicación del fenómeno de su deposición.

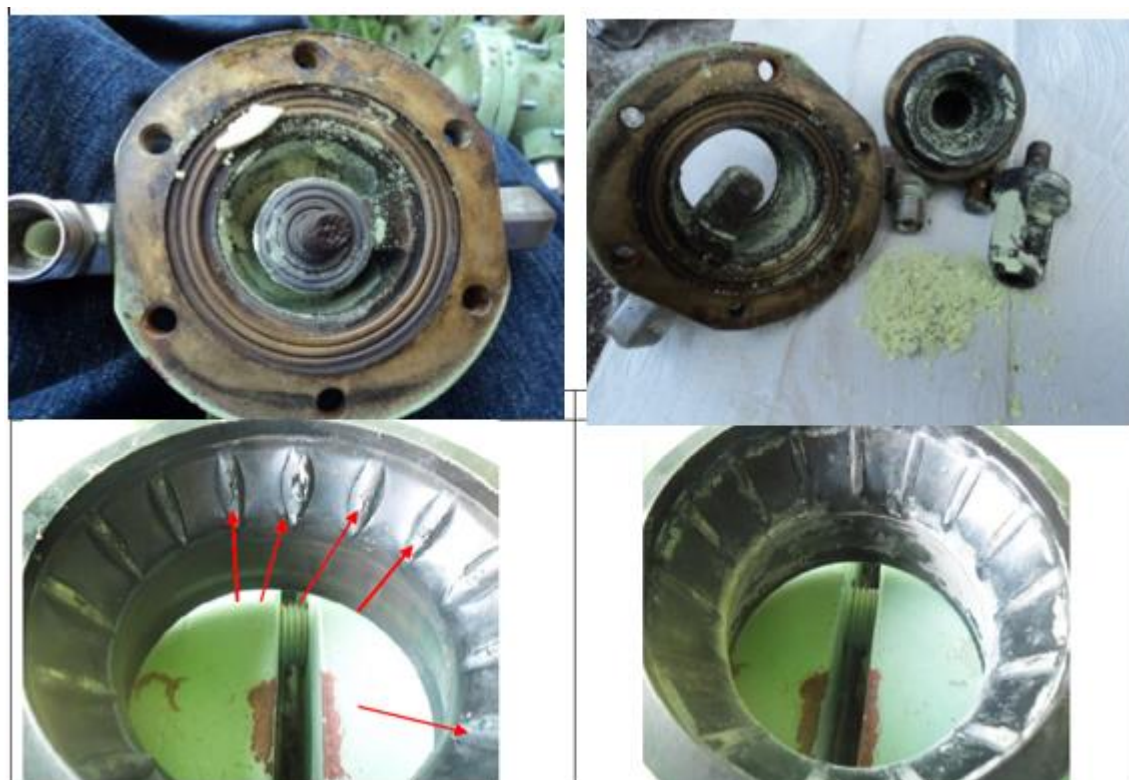
4. COMPOSICION DE LOS DEPOSITOS DE AZUFRE ELEMENTAL

Se tienen una gran variedad de casos de estudio en los que se estudia la composición de los depósitos de azufre elemental en varios sistemas de transmisión de gas natural alrededor del mundo¹³, sin embargo, en el presente capítulo se presentara un caso registrado en las redes de transmisión nacional.

4.1. CASO DE ESTUDIO

En el año 2013, se presenta la suspensión del suministro de gas natural desde un *city gate* de una empresa transportadora de gas natural de Colombia hacia una empresa distribuidora local y se atribuye como hipótesis el fenómeno de la sublimación inversa el azufre como la principal causa de la falla.

Figura 15. Presencia de Polvo Amarillo y Erosión en Mangas de Válvulas Reguladoras de Presión American Meter



Fuente: Tomado por el autor en el City Gate de la Dorada.

¹³ *Ibíd.*, p. 82.

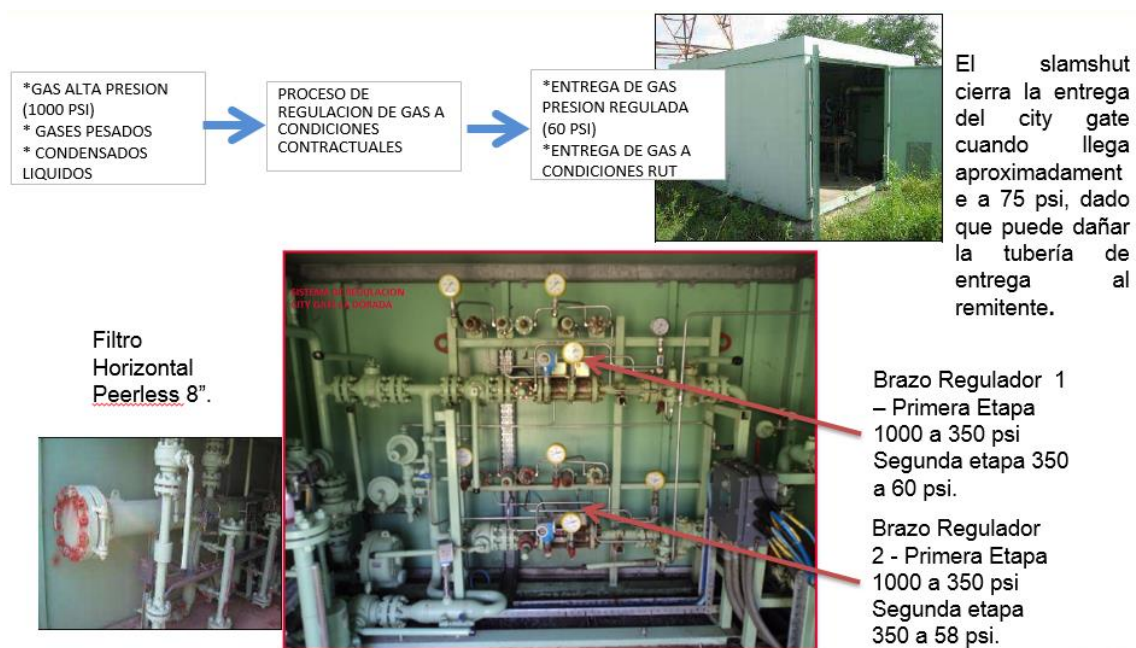
En el año 2011, ya se habían registrado fallas similares en otros *city gate* de la misma empresa transportadora y el análisis causa raíz arroja que el punto de falla siempre se situaba en las válvulas reguladoras tipo American Meter de los *city gate*, ver **Figura 15**. Dicha falla consistía en la presencia de un polvo amarillo que afectaba las mangas de los elementos reguladores produciéndoles erosión interna y, adicionalmente, taponando los pilotos de dichas válvulas. Lo anterior generaba el accionamiento de las válvulas *slam-shut* y de esta manera se cortaba el suministro de gas natural.

Posteriormente, se analiza la composición química del polvo amarillo y da como resultado un elevado contenido de azufre lo cual refuerza la hipótesis de la sublimación inversa como la principal fuente del problema, sin embargo, el desconocimiento a fondo de dicho fenómeno no permite entender porque solo en los últimos años se ve afectado el sistema con más frecuencia que antes.

4.2. DESCRIPCION DEL SISTEMA

El sistema en cuestión consiste en un *city gate* con una antigüedad de alrededor de 20 años de funcionamiento (instalados en 1996). Reciben gas de las líneas de transmisión nacional de gas natural a una presión aproximada de 1000 psi, con posible contenido de gases pesados y condensados líquidos.

Figura 16. *City Gate* La Dorada Típico Usado en los Sistemas de Transmisión y Distribución Nacional de Gas Natural



Fuente: Tomado por el autor en el City Gate de la Dorada.

Luego el gas recibido debe pasar por una etapa de filtración y separación, para luego ser calentado y regulado a una presión de 60 psi a las condiciones estipuladas por el Reglamento Unico de Transporte (RUT).

La regulación se realiza mediante dos etapas, la primera reduce la presión de 1000 psi a 350 psi y la segunda hasta la presión de 60 psi, ver **Figura 16**.

4.3. HALLAZGOS ADICIONALES DEL ANALISIS DE LA FALLA

Adicionalmente a los daños ya mencionados en las válvulas de regulación del sistema en cuestión, se revisa el contenido de (H_2S) en el gas natural que se entrega a las líneas de transmisión y se encuentra que los niveles están dentro de lo estipulado por el RUT (4 ppm) como se muestra en la **Tabla 5** y **Figura 17**, sin embargo, como ya se vio en los capítulos anteriores, estos valores son suficientes para que se propicie la posterior deposición de azufre elemental.

Igualmente se revisan los valores de temperatura y se encuentra que se mantienen dentro de los límites estipulados por el reglamento nacional RUT (véase **Figura 18**), sin embargo, debido a que los *city gates* normalmente se encuentran situados en lugares remotos, el suministro de energía eléctrica se puede ver comprometido por fallas técnicas o de orden público. Ahora, como los sistemas de calentamiento de los *city gates* requieren energía eléctrica para funcionar correctamente, aunque se cuente con algún sistema de respaldo eléctrico, este puede llegar a no ser suficiente y, por lo tanto, se encuentra que este es otro factor bastante influyente para la deposición del azufre elemental.

Por otro lado, se revisa la capacidad de regulación y los materiales de las mangas de las válvulas reguladoras de presión, y se encuentra que, aunque dichos parámetros sean correctos, solo se requiere una caída de presión elevada para que se propicie la deposición de azufre elemental, no importa el mecanismo con el que se genere ni el número de etapas y, sobre todo, si no se aplica calentamiento en la corriente de gas entre las etapas de regulación.

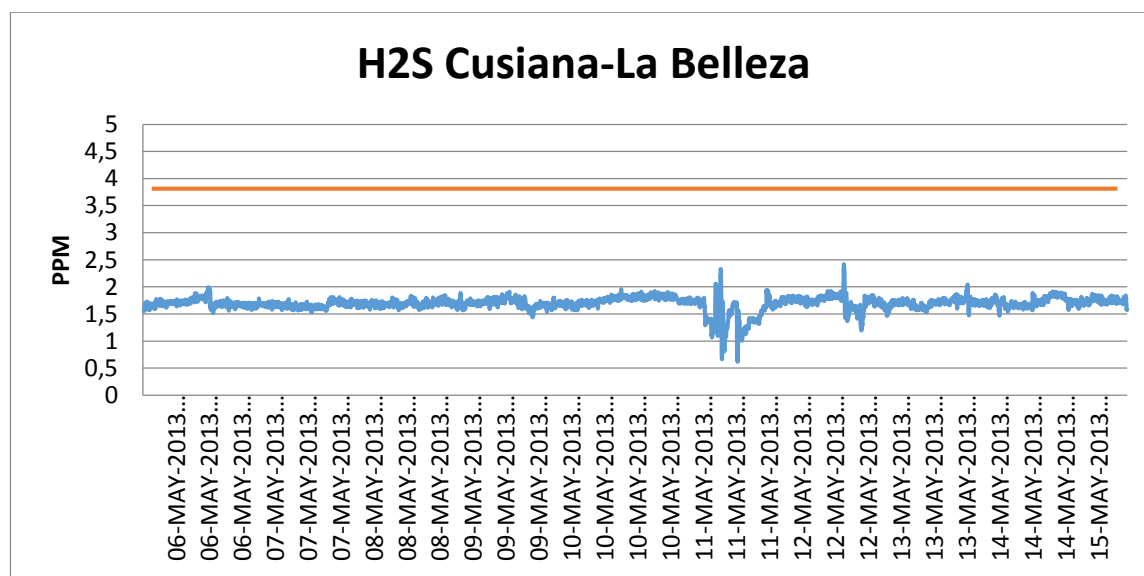
Por último, se indaga el hecho de porque teniendo condiciones de proceso similares solo en los años recientes se presenta con más frecuencia esta problemática y el resultado que arroja el análisis es que, como se verá en los siguientes capítulos, la condición principal que propicia la deposición de azufre es una caída de presión elevada para que se establezcan tasas características de formación de azufre elemental, cuya acumulación también depende fuertemente del flujo del gas natural que debe atravesar dicha etapa de regulación de presión. Es decir, entre mayor sea la demanda de gas natural, mayores serán las caídas de presión y flujos requeridos en los puntos de regulación de gas natural y, por lo tanto, mayor será la acumulación de azufre depositado que se podrá apreciar en estos sistemas.

Tabla 5. Especificaciones de Calidad del Gas Natural en el Punto de Entrada del Sistema de Transporte

ESPECIFICACIONES	Sistema Internacional	Sistema Inglés
Máximo poder calorífico bruto (GHV) <i>(Nota 1)</i>	42.8 MJ/m ³	1.150 BTU/ft ³
Mínimo poder calorífico bruto (GHV) <i>(Nota 1)</i>	35.4 MJ/m ³	950 BTU/ft ³
Contenido líquido <i>(Nota 2)</i>	Libre de líquidos	Libre de líquidos
Contenido total de H ₂ S máximo	6 mg/m ³	0.25 grano/100PCS
Contenido total de azufre máximo	23 mg/m ³	1.0 grano/100PCS
Contenido CO ₂ , máximo en % volumen	2%	2%
Contenido de N ₂ , máximo en % volumen	3	3
Contenido de inertes máximo en % volumen <i>(Nota 3)</i>	5%	5%
Contenido de oxígeno máximo en % volumen	0.1%	0.1%
Contenido de agua máximo	97 mg/m ³	6.0 Lb/MPCS
Temperatura de entrega máximo	49 °C	120°F
Temperatura de entrega mínimo	4.5 °C	40 °F
Contenido máximo de polvos y material en suspensión <i>(Nota 4)</i>	1.6 mg/m ³	0.7 grano/1000 pc

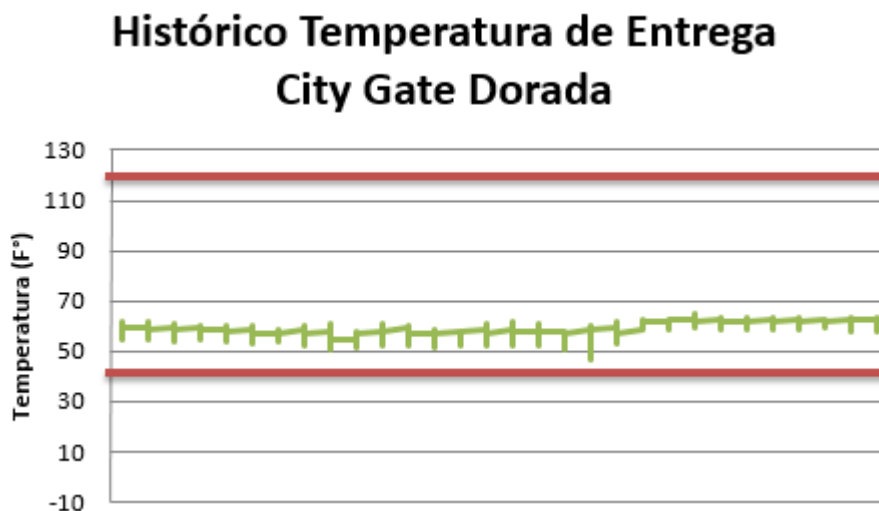
Fuente: Resolución CREG-071 de 1999.

Figura 17. Contenido de H₂S del Gas Natural del Caso de Estudio



Fuente: Tomado por el autor en el City Gate de la Dorada.

Figura 18. Histórico de Temperatura de Entrega por el *City Gate* del Caso de Estudio



Fuente: Tomado por el autor en el City Gate de la Dorada.

4.4. COMPOSICION DEL POLVO AMARILLO DEPOSITADO

Para finalizar este capítulo, se presentan los resultados del análisis químico que se le realiza al polvo amarillo encontrado en el caso de estudio en cuestión (véase **Tabla 6**).

Como era de esperarse, el principal componente es el azufre el cual brinda el característico color amarillo del polvo observado en las válvulas de regulación de presión que fallan (ver **Figura 19**).

Figura 19. Muestra del Polvo Amarillo Depositado en el Caso de Estudio

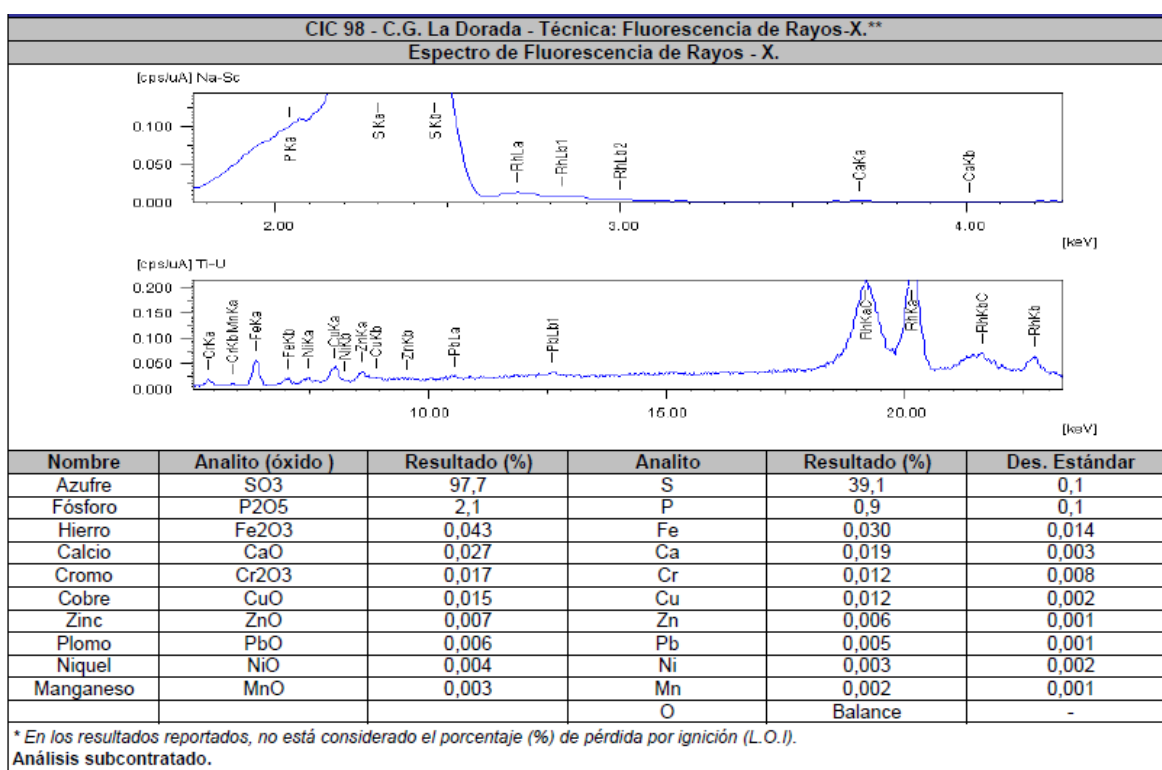


Fuente: Tomado por el autor en el City Gate de la Dorada.

El método utilizado para el análisis de la composición del polvo amarillo depositado en nuestro caso de estudio es la Técnica de Fluorescencia de Rayos – X.

En conclusión, el caso de estudio presentado permite relacionar los hallazgos encontrados y los resultados del análisis químico del contaminante encontrado con el fenómeno de la Deposición de Azufre Elemental, cuya principal hipótesis de formación es la Sublimación Inversa del Azufre y será explicada posteriormente.

Tabla 6. Resultados del Análisis Químico del Polvo Amarillo Depositado en el Caso de Estudio



Fuente: Tomado por el autor en el City Gate de la Dorada.

5. FORMACION DE AZUFRE ELEMENTAL EN LINEAS DE TRANSMISION DE GAS NATURAL

Como lo explica Pack¹⁴, la ubicación más común para la deposición de azufre elemental es inmediatamente aguas abajo de una facilidad reductora de presión, es decir, un punto donde se genere una reducción significativa de presión en la corriente de gas. De acuerdo a lo observado en las jaulas de las válvulas de control y en toberas, el proceso de formación de las partículas tiene que ser casi instantáneo, porque la materia solida se deposita en las superficies donde el gas alcanza velocidades bastante elevadas, véase **Figura 20** y **Figura 21**.

Figura 20. Azufre Elemental Depositado en la Jaula de una Válvula de Control



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 3.

Es por dicho motivo que las reacciones químicas que producen azufre libre no pueden ser el principal factor que contribuya a la deposición de azufre elemental, pues en las superficies donde el gas alcanza velocidades elevadas, el tiempo de residencia es muy corto para que se lleven a cabo y las bajas temperaturas que se inducen no favorecen a tales reacciones.

¹⁴ *Ibíd.*, p. 51.

Figura 21. Azufre Elemental Depositado en la Tobera de una Turbina de Gas



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 12.

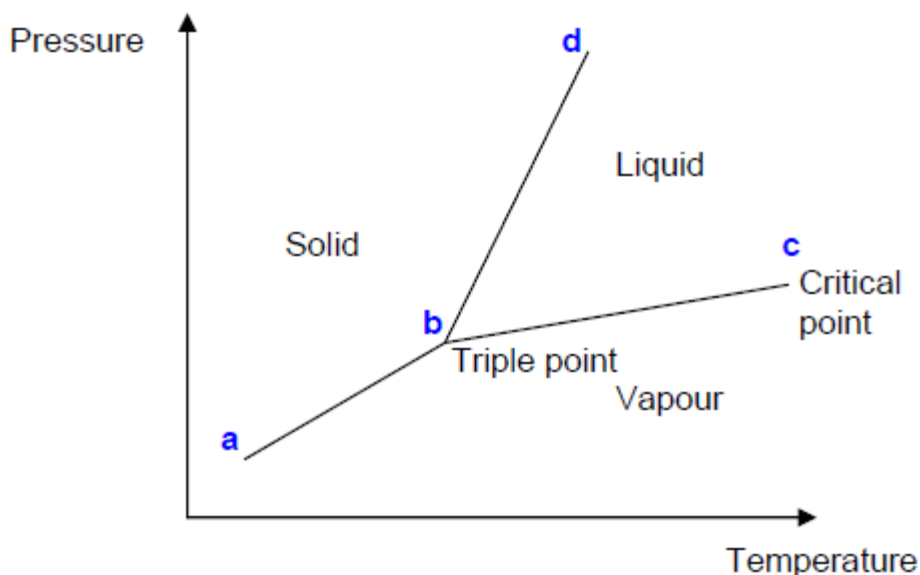
5.1. MECANISMO DE LA SUBLIMACION INVERSA DEL AZUFRE

Por lo tanto, el anterior escenario es indicativo de que se debe estar presentando un proceso de Sublimación Inversa. Por definición, la Sublimación Inversa es un proceso donde una sustancia pasa de su estado gaseoso directamente a su estado sólido. Ahora, si el gas natural contiene azufre gaseoso disuelto, tales reducciones de presión significativas y la reducción de temperatura asociada, proveen las condiciones necesarias para que el vapor de azufre se torne sobresaturado en la corriente de gas. Lo cual es propicio para que el proceso de Sublimación Inversa pueda ocurrir.

La **Figura 22**, representa un diagrama de fase o diagrama p-T para un sistema con una sola sustancia pura. Las líneas ab, bc, y bd se llaman líneas de equilibrio y

representan las combinaciones de presión y temperatura en las cuales las fases contiguas de solido/vapor, liquido/vapor y solido/liquido están en equilibrio.

Figura 22. Diagrama de Fase para una Sustancia Pura

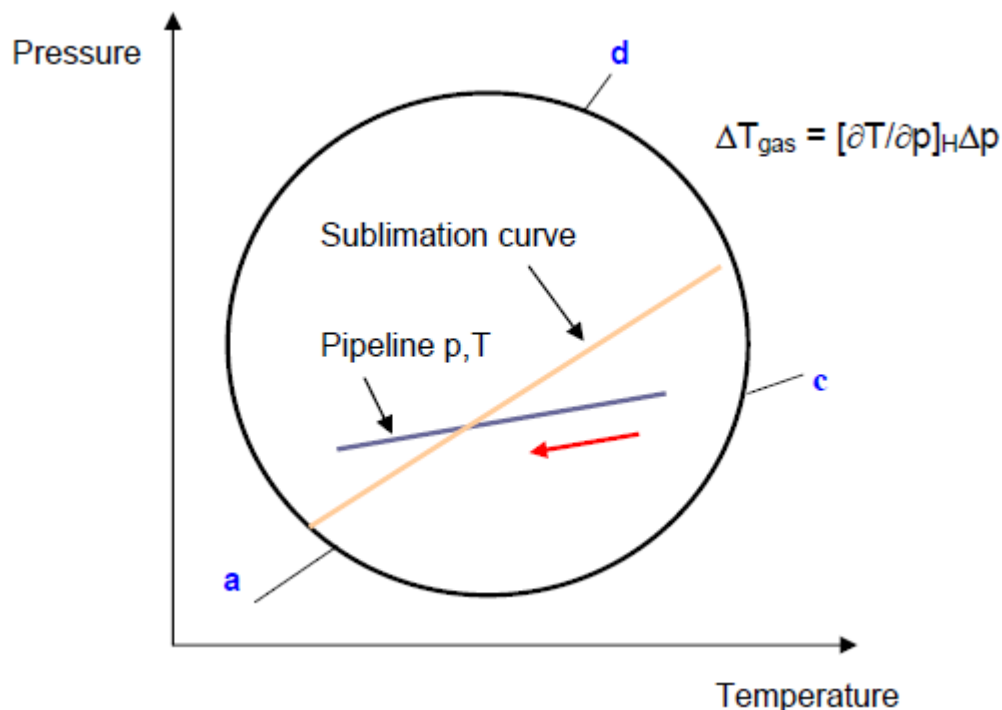


Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 51.

El punto triple (b) es el único punto (p, T) en el cual las tres fases pueden coexistir conjuntamente. Para un proceso de Sublimación Inversa, la línea ab (referenciada como curva de Sublimación) es de interés, por el motivo de que, la fase de una sustancia puede cambiar mediante la adición o sustracción de energía.

La **Figura 23**, esquemáticamente amplía el proceso de Sublimación Inversa. El vapor de azufre dentro de la línea de transmisión de gas natural, simplemente debe alcanzar las condiciones p,T en la dirección que muestra la flecha, es decir, hacia la derecha de la curva de Sublimación el azufre existe como vapor, sin embargo, a medida que las condiciones p,T se desplazan hacia la izquierda el azufre estará en estado sólido. El requisito para que ocurra la Sublimación Inversa es que las condiciones p,T para una sustancia dada crucen la curva de Sublimación.

Figura 23. Diagrama de Fase Ampliado para una Sustancia Pura



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 52.

5.2. INFLUENCIA DE LA CONDENSAION RETROGADA

Como lo expone Pack¹⁵, un diagrama de fases también se puede usar para caracterizar el comportamiento de un sistema de múltiples componentes a diferentes condiciones de presión y temperatura. La **Figura 24**, muestra un diagrama de fases para un gas natural cuya composición se muestra en la **Tabla 7**.

Para asegurarse que no ocurrirá formación de líquidos dentro de la tubería para la transmisión del gas, el operador de la línea debe asegurar que las condiciones, para el flujo del gas, mantengan presiones y temperaturas por fuera de la curva de fases y a la derecha de la curva de rocío (color azul claro), véase **Figura 24**. Por lo tanto, es importante resaltar aquí que el diagrama de fases será un fiel reflejo de la precisión con la que se logre determinar la composición del gas. El valor del punto cricendentérmico puede variar significativamente a causa de pequeños cambios en los componentes0 (C6+) de la corriente del gas.

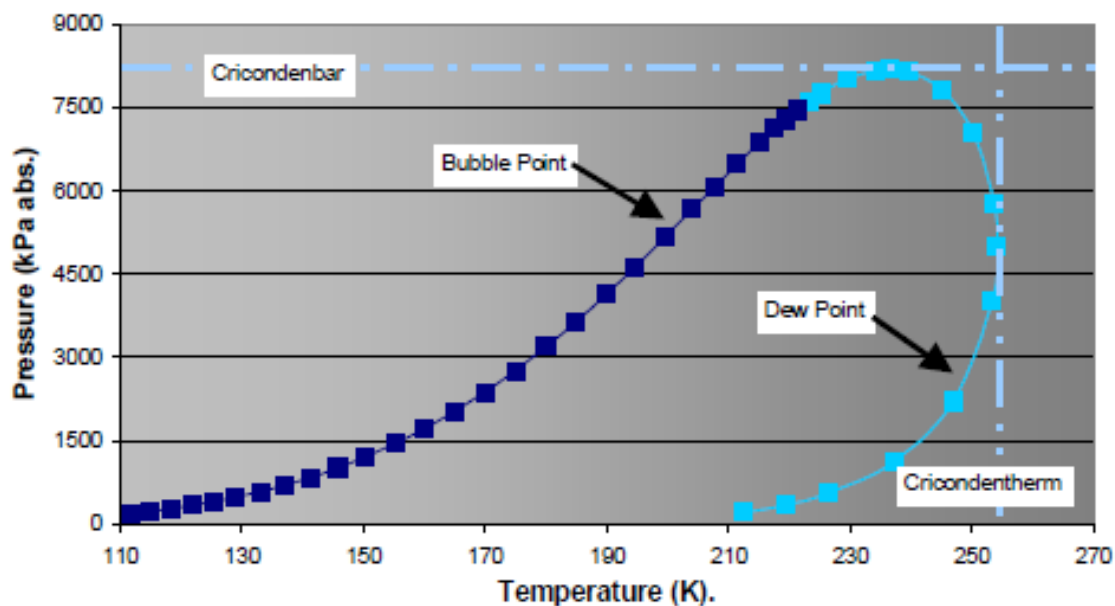
¹⁵ Ibíd., p. 53.

Tabla 7. Composición del Gas Natural Usado Como Ejemplo

Component	Mole percent
Methane	83.155
Ethane	7.05
Propane	3.514
n-Butane	0.554
i-Butane	0.412
n-Pentane	0.048
i-Pentane	0.074
n-Hexane	0.012
Nitrogen	3.106
Carbon Dioxide	2.075
Molecular Weight	19.4532 kg/kmol
Density @ MSC	0.825 kg/Sm ³
Relative Density	0.6732
HHV	40.8047 MJ/Sm ³

Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 52.

Figura 24. Diagrama de Fases del Gas Natural Usado Como Ejemplo (**Tabla 7**)



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 53.

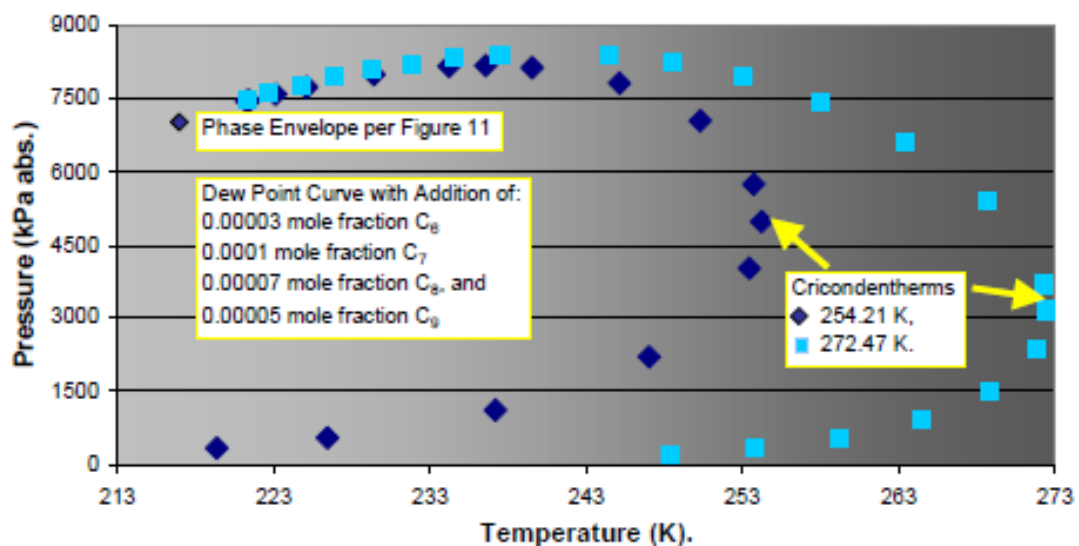
Observando el ejemplo de la **Figura 24**, se puede determinar que el punto cricodentérmico es alrededor de 253 K (-20 C) a 5000 kPa (725 psia). Por lo tanto, para dicha composición del gas las condiciones normales de operación se deben mantener lo más alejadas posible de estos valores para evitar que ocurra una condensación retrograda.

En el caso que se afectara la composición de gas natural usado como ejemplo en la **Tabla 7**, adicionando pequeñas cantidades de heptano (nC7), octano (nC8), nonano (nC9) e incrementando levemente la cantidad de hexano (nC6), se puede afectar considerablemente el valor del punto cricodentérmico. A modo de ejemplo se pueden considerar las siguientes modificaciones a la composición del gas tomado como referencia:

- (nC6) se incrementa la fracción molar de 0.00012 a 0.00015.
- (nC7) se adiciona una fracción molar de 0.0001.
- (nC8) se adiciona una fracción molar de 0.00007.
- (nC9) se adiciona una fracción molar de 0.00005.

Lo anterior da como resultado una adición total de componentes (C6+) de fracción molar 0.00025, y la composición del gas queda normalizada. El valor del punto cricodentérmico para esta nueva composición del gas es 273 K (0 C) a 3158 kPa (458 psia), véase **Figura 25**.

Figura 25. Diagrama de Fases para la Composición de Gas Usada Como Ejemplo y Modificada



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 54.

Ahora se tomará como referencia una línea de transmisión cuyas condiciones operativas normales aguas arriba sea de 6000 kPa (870 psi) a 293 K (20 C). Luego se supondrá una caída de presión hasta un valor aguas abajo de 4000 kPa (580 psi) a 269 K (-4 C).

Para las condiciones aguas arriba, no se presenta ninguna formación de hidrocarburos líquidos, sin embargo, inmediatamente aguas abajo del punto donde se reduce la presión, se puede determinar una corriente de hidrocarburo líquido de 0.002415 Am³/h. Esto puede aparentar ser una cantidad insignificante, sin embargo, expresada como una fracción del flujo de gas es de 38 ppmv. Nuevamente, aunque este valor parece despreciable, en relación a los niveles de azufre contenidos en el gas, los cuales están en el orden de los sub-ppm, el valor determinado es significativo e importante para el proceso de deposición del azufre.

5.3. EL PROCESO DE FORMACION DE PARTICULAS EN LAS LINEAS DE TRANSMISION

Este capítulo discute el tema relacionado al proceso de formación de partículas de azufre (ver **Figura 26**) de la misma manera que lo presenta Pack¹⁶, para lo cual, se asume que el gas debe contener alguna cantidad (niveles sub-ppm) de vapor de azufre. El vapor de azufre, en tales cantidades, se tornará sobresaturado en un punto dado donde se tenga una etapa de reducción de presión.

Debido a la rapidez con la que se reduce la presión a lo largo de la jaula de una válvula de control, tobera u otro accesorio, la velocidad del gas se incrementara rápidamente. Esto significa que una gran cantidad de calor será transformado en energía cinética de flujo, resultando en que la temperatura del gas disminuirá rápidamente. A medida que la temperatura decrece, en algún punto se alcanza una sobresaturación donde dará inicio a la nucleación. El proceso de nucleación ocurrirá de manera repentina y se tienen indicios que el proceso de deposición (Sublimación Inversa), para las partículas de materia observadas, se lleva a cabo a través de la acción simultanea de los siguientes mecanismos:

- Nucleación
- Condensación y/o
- Coagulación

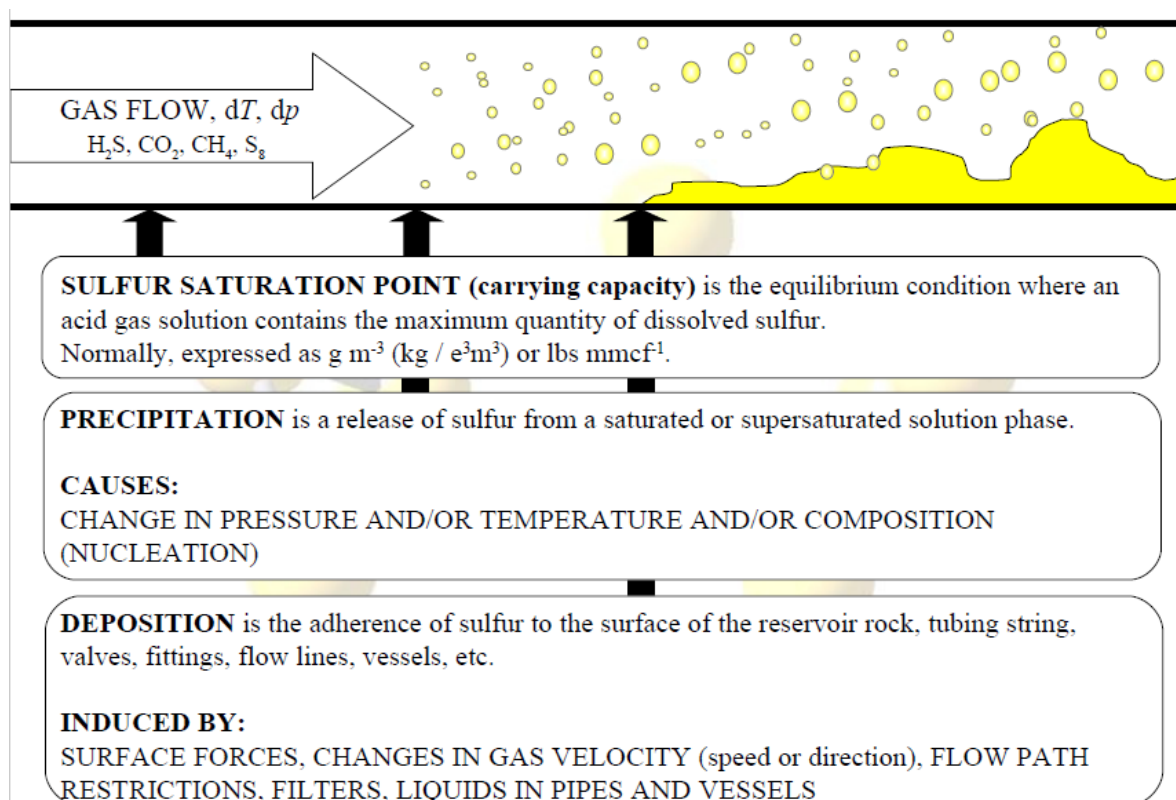
Los investigadores han estudiado estos procesos en sistema similares¹⁷ y concluyen que la nucleación es el principal mecanismo para la formación de

¹⁶ *Ibíd.*, p. 55.

¹⁷ *Ibíd.*, p. 76.

partículas, y que la condensación y coagulación son los principales mecanismos para el crecimiento de las partículas.

Figura 26. Términos Involucrados en la Formación de Azufre Elemental en las Líneas de Transmisión



Fuente: Tomado de MARRIOTT, R. A., *et al.* Native Elemental Sulfur in Sour Gas: Characterization and Phase Behavior. Alberta Sulphur Research Ltd., 2010. p. 2.

La nucleación que se ocurre dentro de las líneas de transmisión del gas se puede clasificar en:

- Nucleación Homogénea.
- Nucleación Heterogénea.

La Nucleación Homogénea es la nucleación del vapor que se lleva a cabo en ausencia de elementos externos, mientras que, la Nucleación Heterogénea es la nucleación que se lleva a cabo en compañía de algún elemento externo, tales como, sustancias, superficies o partículas sólidas. Adicionalmente, el proceso de nucleación puede ser:

- Homo-Molecular (donde e involucra una sola especie)
- Hetero-Molecular (donde se involucran varias especies)

Una definición de nucleación es dada como la formación de las primeras partículas dentro de una solución inestable y sobresaturada con la capacidad de un crecimiento espontaneo en cristales grandes hacia una fase solida con mayor estabilidad. Estas primeras partículas viables llamadas *nuclei*, pueden ser formadas de partículas sólidas ya presentes en el sistema (Nucleación Heterogénea), o pueden ser generadas espontáneamente por la misma solución sobresaturada (Nucleación Homogénea).

Cuando dos o más especies de vapor están presentes, ninguna en estado sobresaturada, la nucleación se puede seguir llevando a cabo a medida que las especies gaseosas involucradas están sobresaturadas con respecto a una gota de solución líquida. Esto significa que la Nucleación Hetero-Molecular puede ocurrir cuando una mezcla de vapores esta subsaturada con respecto a las sustancias puras y a medida que exista sobresaturación con respecto a la solución de estas sustancias. Este proceso es posible a las condiciones de las líneas de transmisión de gas natural.

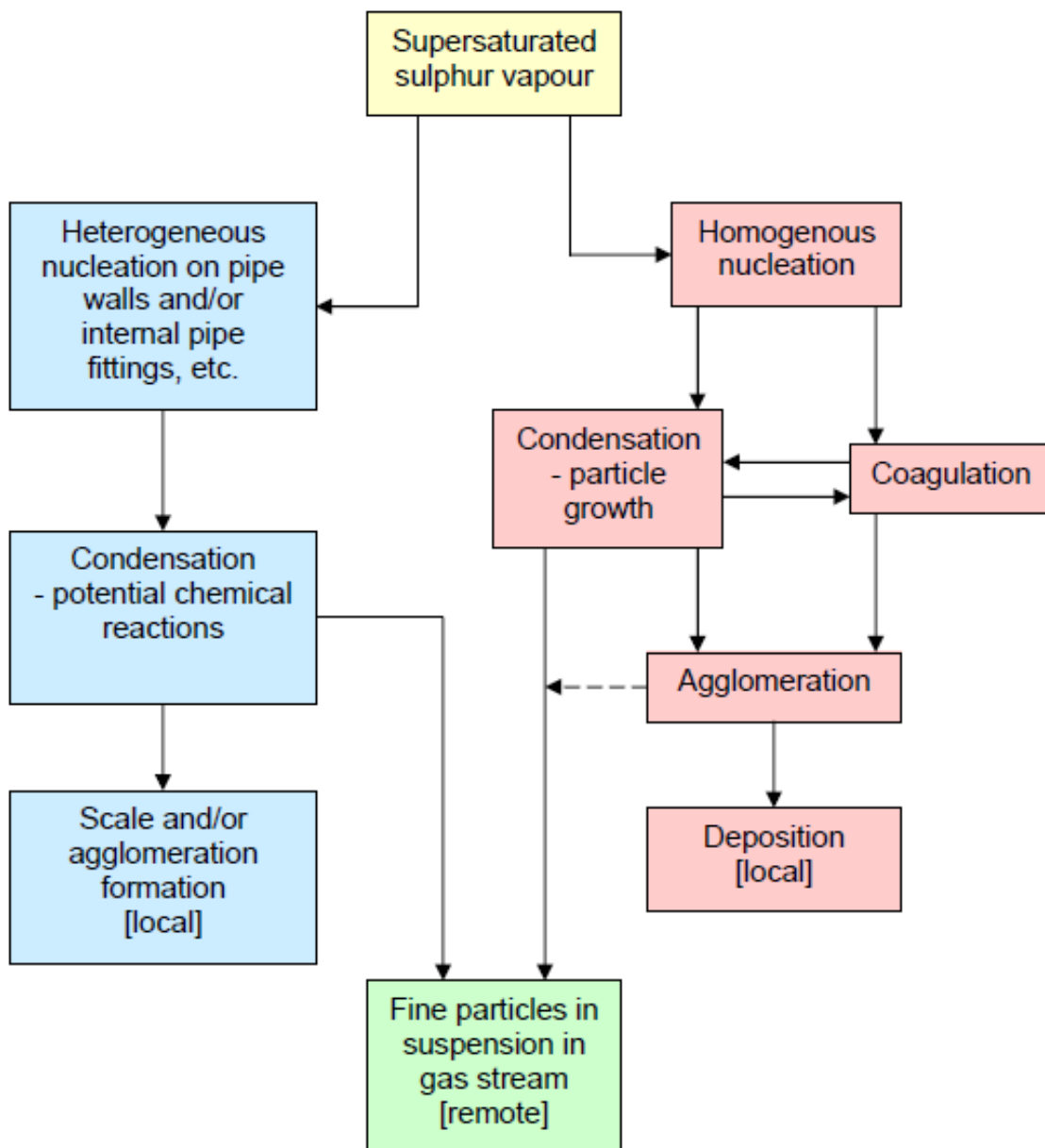
La sobresaturación, la cual es necesaria para la nucleación y el crecimiento de las partículas, puede llevarse a cabo mediante varios métodos. Una mezcla de gases puede sobresaturarse por medio de los siguientes procesos:

- Reacciones químicas de la fase gaseosa.
- Enfriamiento directo.
- Enfriamiento indirecto, o
- Enfriamiento como resultado de una expansión adiabática.

La **Figura 27**, muestra un resumen simplificado de los procesos de formación de vapor saturado a partículas con referencia a las dos categorías de nucleación, llamadas heterogéneas y homogéneas.

Se puede observar en la **Figura 27** la sugerencia de que el proceso de deposición no es necesariamente un evento localizado. A medida que la corriente de gas es un flujo turbulento, existirán gradientes de velocidad. Dichos gradientes pueden arrastrar pequeñas partículas en diferentes direcciones y velocidades. Las fuerzas gravitacionales y el movimiento Browniano también pueden jugar un importante rol. Como existe el potencial para que las partículas colisionen, ocurrirá la coagulación de estas partículas y, por lo tanto, la deposición puede ocurrir a lo largo de las líneas de transmisión.

Figura 27. Simplificación de Procesos Termo-Físicos para la Formación de Partículas dentro de una Línea de Transmisión de Gas



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 57.

Para complicar más la situación, el gas natural es una composición de varios componentes con diferentes tamaños moleculares. Esto significa que la capacidad de modelar con precisión el proceso de Sublimación Inversa aún no ha sido posible.

Sin embargo, Barret¹⁸ establece que la velocidad de la coagulación es proporcional al cuadrado del número de partículas presente, por lo tanto, es claro que habrán circunstancias donde la cantidad de partículas nucleadas no son lo suficiente para que una coagulación se lleve a cabo.

De acuerdo a la revisión de varias muestras de azufre elemental estudiadas usando un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (*ESEM*), Pack¹⁹ establece que aparentemente puede haber una relación entre, el tamaño y la consistencia de los cristales formados, con la geometría de la cámara de la válvula o boquilla ubicada aguas arriba de la reducción de presión. A pesar que se requiere investigaciones adicionales, las muestras de campo estudiadas tienden a sugerir que entre mayor este expuesta una partícula formada a turbulencia dentro de una cámara de reducción de presión, mayor será el tamaño del cristal formado. Estas observaciones indican que el diseño del dispositivo reductor de presión puede ejercer una importante influencia en el cristal formado. Se ha encontrado que, si una mezcla de gas es enfriada mediante una expansión adiabática en una boquilla, es posible formar partículas finas del mismo tamaño (partículas mono-dispersas) continuamente.

El proceso de formación de partículas de azufre no ocurrirá, a menos que la corriente de gas natural se encuentre sobresaturada. Los requerimientos de esta saturación dependen de la temperatura del gas que fluye. El grado de saturación se puede calcular así:

$$S = \frac{P_d}{P_s(T)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

S = Grado de Saturación

P_d = Presión parcial del vapor

P_s = Presión de sublimación correspondiente @ T

El gas natural estará sobresaturado con vapor de azufre cuando el Grado de Saturación exceda el valor de 1.

La curva de punto de rocío para un gas natural de referencia, cuando no hay inclusión de vapor de azufre, es como la que es muestra en la **Figura 24**. En la **Figura 28**, se muestran varios valores de puntos de rocío individuales del

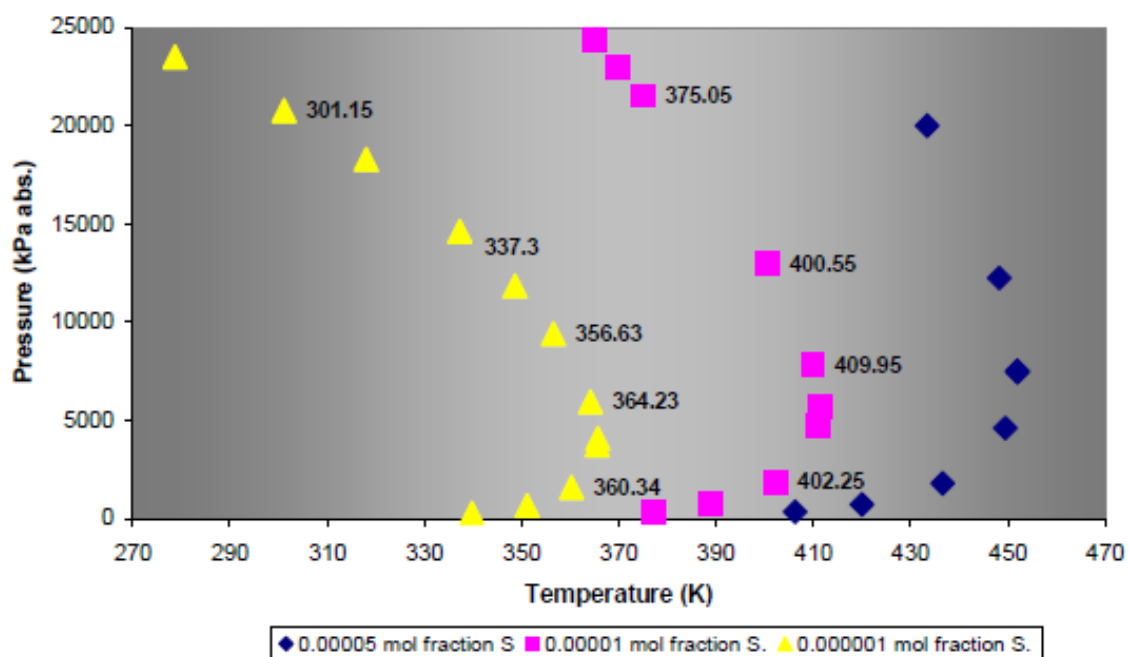
¹⁸ BARRET, J., 2000. Timescales for Nucleation and Growth in Supersaturated Vapour-Gas Mixtures, citado por: PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 58.

¹⁹ PACK. Op. cit., p. 58.

hidrocarburo (*HCDP*) para un valor dado de saturación de vapor de azufre a las condiciones de presión y temperaturas dadas.

Los valores de concentración en equilibrio del azufre elemental se han desarrollado de los resultados de aplicar una composición típica de gas natural con diez componentes (hasta incluir hexano y elementos inertes de dióxido de carbono y nitrógeno, como se muestra en la **Tabla 7**) usando ecuaciones independientemente desarrolladas y basadas en los trabajos de Grigoriev²⁰ para obtener los valores de las temperaturas de saturación y los valores de presión de vapor del azufre.

Figura 28. Puntos de Rocío del Hidrocarburo para el Gas Natural de Referencia con Vapor de Azufre Agregado



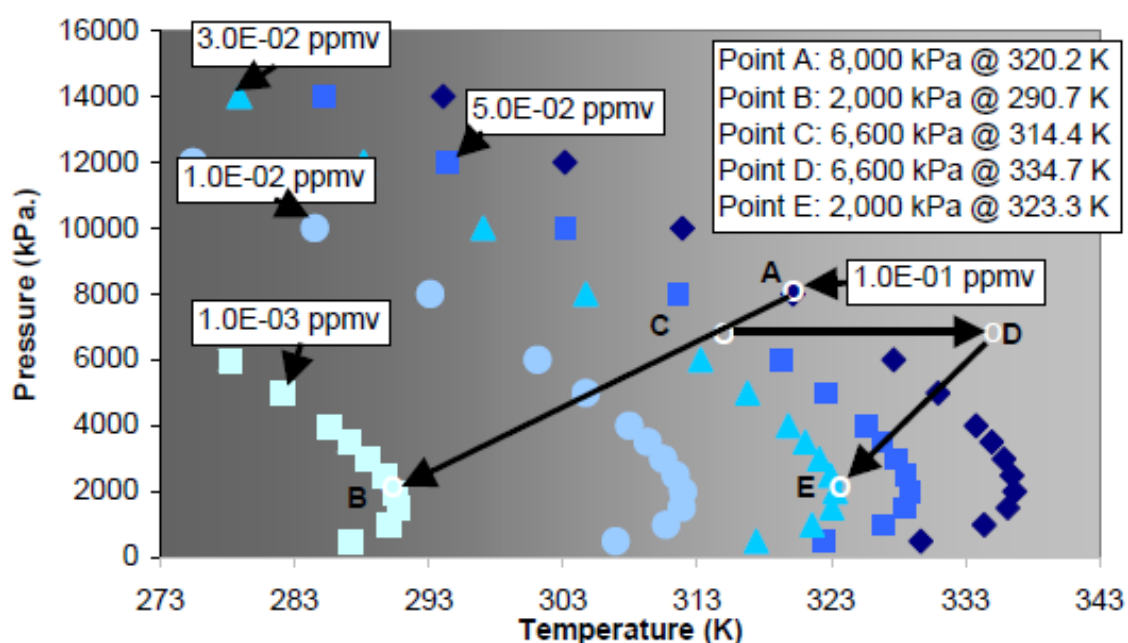
Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 59.

Si el contenido de vapor de azufre es conocido, entonces el “mapa de equilibrio para el vapor de azufre” se puede aplicar para obtener un conjunto de condiciones operativas, tales como para eliminar o minimizar, la deposición de azufre resultante de la reducción de presión a través de una válvula de control de presión.

²⁰ *Ibíd.*, p. 59.

Usando como referencia la **Figura 29**, se asumirá que la concentración de vapor de azufre en el gas natural es de 0.03 ppmv. Adicionalmente, se asumirá que las condiciones operativas en la línea de trasmisión, inmediatamente aguas arriba de una válvula de control de presión, serán de 8000 kPa (1160 psia) @ 320.15 K (47 C) (Punto A) y que, el suministro contractual de presión es de 2000 kPa (290 psia). Usando HYSYS, se obtiene que la temperatura inmediatamente aguas debajo de la válvula de control será de aproximadamente 290.65 K (18 C) (Punto B).

Figura 29. Mapa de Equilibrio de Azufre Elemental en Concentraciones de (S8) para la Composición del Gas Natural de Referencia



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 60.

De esta manera, las condiciones operativas van del punto A directamente al punto B. Ahora, de acuerdo con el "mapa", se puede esperar deposición de azufre, con una cantidad de 0.03 – 0.001 ppmv + 0.029 ppmv.

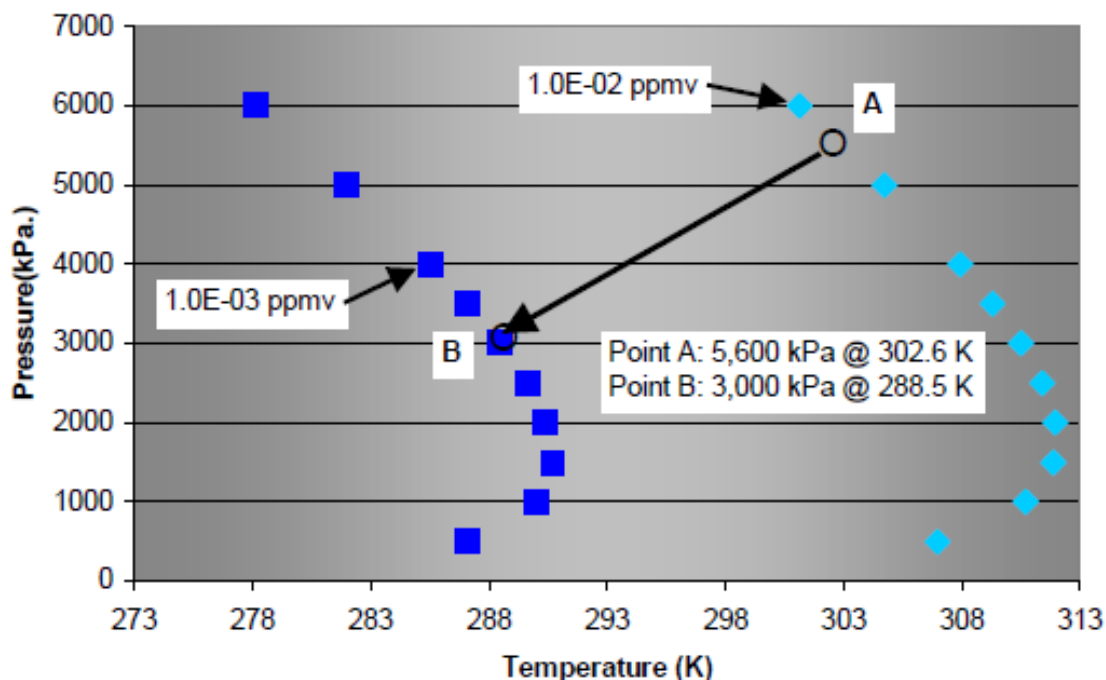
Para ayudar a apreciar los niveles diminutos de azufre elemental formado, se toma el valor de deposición de azufre de 0.029 ppmv y se relaciona este nivel como 1 m³, la relación actual resultará en un volumen desplazado de componentes de gas a condiciones estándar de 34,482,759 m³, necesario para producir dicha deposición.

Si se implementa una reducción de presión en dos etapas, calentando el gas entre las dos etapas, manteniendo la temperatura del gas por encima del valor de concentración del vapor de azufre, teóricamente no debería presentarse deposición de azufre.

En esta situación las variables operativas van del punto A al C, luego con calentamiento pasan al punto D, como se muestra en la **Figura 29**. La segunda etapa reduce la presión hasta alcanzar las condiciones de suministro hasta el punto E. De esta manera se evitaría la sobresaturación del vapor de azufre y, por consiguiente, se minimizaría o eliminaría la deposición de azufre elemental.

La **Figura 30** representa una composición de gas idéntica a la aplicada en el caso de estudio de la **Figura 29**. Sin embargo, para el caso de estudio de la **Figura 30**, las condiciones operativas de la línea son 5,600 kPa (812 psia) @ 302.55 K (29 C). Estas condiciones de flujo se coinciden con la curva de concentración de vapor de azufre en equilibrio de 0.01 ppmv (condiciones representadas por el punto A). Ahora si la reducción de presión requerida es de 3,000 kPa (435 psia), la temperatura del flujo de gas caerá hasta 288.45 K (15 C) de acuerdo a los cálculos de HYSYS.

Figura 30. Mapa Simplificado de Equilibrio de Azufre Elemental en Concentraciones de S8 para la Composición de gas Natural de Referencia



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 61.

Convenientemente, estas nuevas condiciones operativa caen sobre la curva de concentración de vapor de azufre en equilibrio de 0.001 ppmv. Por lo tanto, de acuerdo al mapa de equilibrio del vapor de azufre, la cantidad de azufre elemental (asumiendo condiciones de saturación) que se sublimará inversamente del gas natural será de 0.009 ppmv.

Esta cantidad de azufre elemental aparentemente es insignificante, sin embargo, si se asume que esta corriente de flujo es el suministro para una turbina de gas y que es medida por un medidor tipo turbina, entonces al pasar un periodo de 12 meses de flujo continuo de gas natural, se puede esperar una cantidad razonable de deposición de S8. Ahora si se aplica un flujo másico de gas es de 10,000 kg/h (240 Toneladas/día), lo cual corresponde aproximadamente a 11.9 TJ/día basándonos en la composición del gas de la **Tabla 7**, la cantidad de azufre elemental que se formara a lo largo de un año seria de aproximadamente 1.3 kg o 0.000628 m³.

Los valores obtenidos como en el ejemplo anterior, suelen ser mayores a los encontrados en la práctica, es decir se obtienen cantidades de referencia bastante conservativas. Sin embargo, a estos valores normalmente se les debe adicionar la cantidad de azufre elemental que resulta de la condensación de algún componente hidrocarburo y la liberación del azufre disuelto en él.

5.4. DISPERSION Y DEPOSICION DE LAS PARTICULAS

De acuerdo a Pack²¹, las matemáticas requeridas para el modelamiento de la dispersión y deposición de las partículas formadas por medio de la sublimación inversa en un ambiente turbulento son extremadamente complejas. La mayoría de las investigaciones realizadas sobre dispersión y deposición de partículas han sido con un fluido homogéneo (gas o liquido) en el que intervienen solo una especie de partículas, generalmente dentro de una cámara simétrica y controlada o un dispositivo de restricción de flujo, tal y como una boquilla. En la mayoría de los casos las partículas estudiadas han sido de forma esférica, o de tamaño y concentración conocidas y uniformes. Adicionalmente el material del vapor que se ha dispuesto para la sublimación inversa ha sido conocido y se ha dispuesto a condiciones estables dentro del fluido portador.

A diferencia de los ambientes donde se genera sublimación inversa en los laboratorios, los puntos donde sucede la sublimación inversa en las líneas de transmisión estarán sujetos a condiciones variables y partículas externas dentro de la corriente del gas. Estas partículas serán, en su mayoría, procedentes de una gran variedad de fuentes y procesos dentro y fuera del ambiente de la línea de transmisión. De esta manera, el tamaño de las partículas será bastante variable.

²¹ Ibíd., p. 63.

Wagner²² ha estudiado extensivamente la formación de partículas mediante la sublimación inversa en flujos de gas que se expanden adiabáticamente. Algunos de los hallazgos de las investigaciones de Wagner se referencian a continuación con el fin de demostrar los paralelismos con las observaciones realizadas por Pack acerca de la formación de azufre elemental.

Los hallazgos de las investigaciones han sido basadas en las siguientes condiciones y asunciones:

- El proceso de sublimación inversa es continuo.
- Las condiciones de presión, temperatura, rata de flujo y concentración del soluto son controladas y totalmente conocidas.
- El soluto se encuentra cerca de las condiciones de saturación antes de que la corriente de gas pase por el proceso de expansión.
- La formación por aglomeración es despreciable.
- La disminución de la temperatura se asume como resultado de la expansión adiabática de la corriente de gas dentro de la tobera simétrica.
- El crecimiento de las partículas es calculado para condiciones aplicables al flujo en una dimensión a través de una tobera.
- Las partículas están mono-dispersas, son esféricas y homogéneamente distribuidas en la mezcla del gas.
- El soluto aplicado es ácido succínico ($C_4H_6O_4$).

El proceso de nucleación de azufre elemental dentro de las líneas de transmisión es probable que sea una combinación variable de nucleación homogénea y heterogénea. La rata de nucleación homogénea es fuertemente no lineal, siendo muy dependiente de la relación crítica entre el soluto (vapor de azufre) dentro de la corriente de gas y de las condiciones de la temperatura predominante.

También se sabe que la cantidad de partículas externas en la corriente de gas se incrementa, y/o la turbulencia de la corriente del gas dentro de la cámara de expansión (válvula de control de presión, tobera) se incrementa, por lo tanto, la rata del proceso de nucleación heterogénea se incrementará. Esto, por supuesto, también dependerá en lo que esté sucediendo con la rata de nucleación homogénea, puesto que ambos procesos están esencialmente en competencia. Esta situación agrega más complejidad a la rata de formación de partículas.

Debido a que la concentración actual de vapor de azufre, junto con el grado y las características de las partículas externas en la corriente de gas es desconocida, significa que la capacidad de determinar la rata de formación de partículas y las características de las partículas formadas es improbable que se pueda llevar a cabo

²² Ibídem.

con algún grado de confianza o reproducibilidad. Adicionalmente a esta situación se tiene el comportamiento variable de la presión, temperatura y condiciones del gas en el punto de sublimación inversa, los que hace que la tarea sea prácticamente imposible de modelar.

Como ya se referencio, el ácido succínico fue usado por Wagner como soluto. A diferencia del azufre, el ácido succínico tiene sol un punto triple, el cual está a una temperatura de 461.15 K (188 C) y a una presión de 19.78 kPa (3 psia). De acuerdo a Wagner, usando acido succínico como soluto para la producción de partículas sólidas mediante la sublimación inversa, solo es relevante el rango de temperatura entre 420 K (147 C) a 460 K (187). Aunque las condiciones de presión y temperatura para la sublimación inversa del ácido succínico son significativamente diferentes a lo referenciado en este trabajo para la generación de azufre elemental, algunos paralelos se pueden trazar de los resultados determinados para el ácido succínico.

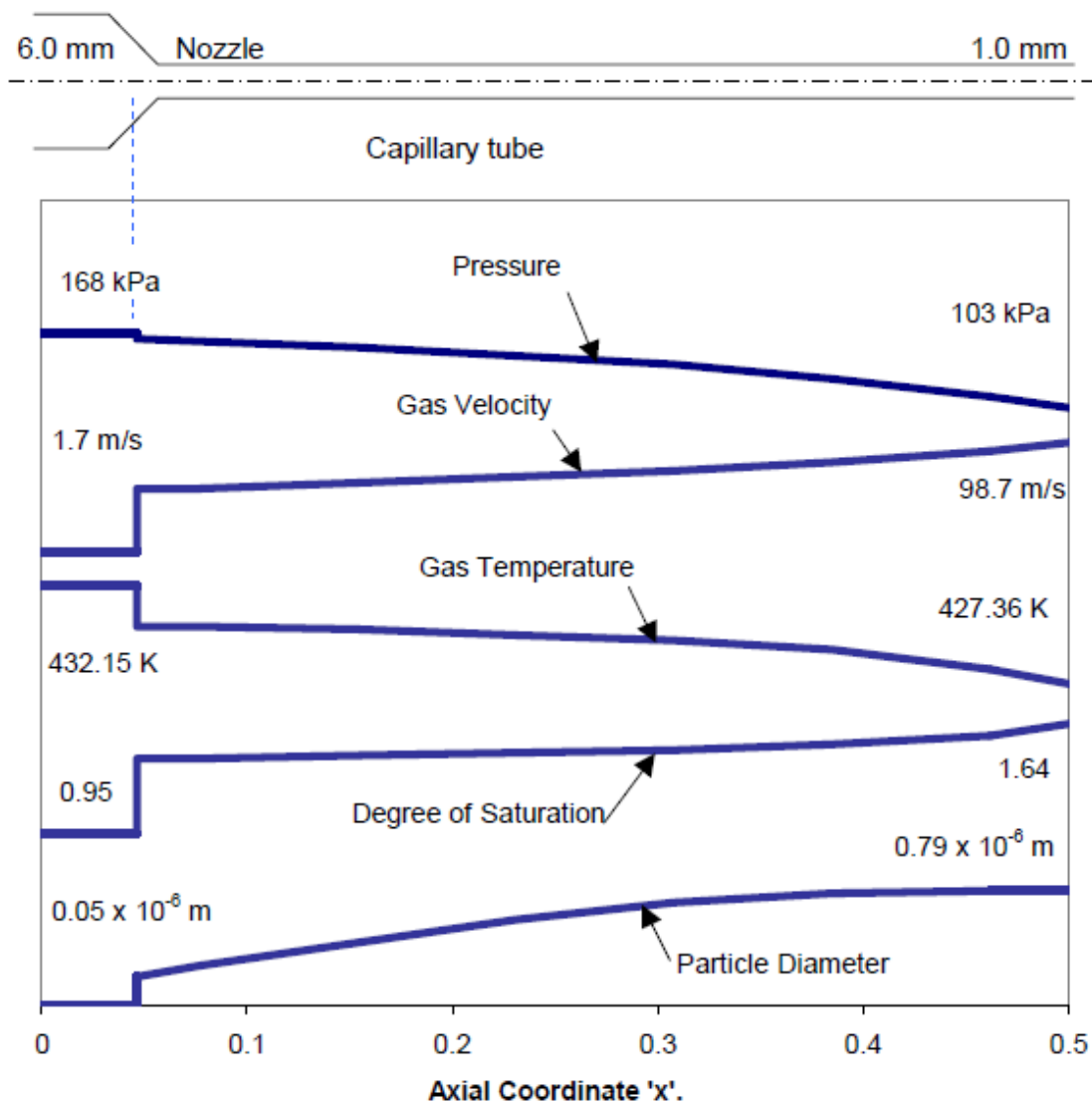
La **Figura 31** muestra los gradientes axiales calculados de presión, velocidad del gas, temperatura del gas, grado de saturación y diámetro de la partícula para el proceso de sublimación inversa generado por el dispositivo experimental usado por Wagner para la formación de partículas finas. El equipo para la expansión del gas usado es una tobera con un tubo capilar.

Los resultados mostrados en la **Figura 31** tienen determinados paralelos, como se referencian abajo, de acuerdo a las observaciones realizadas en las facilidades de las líneas de transmisión de gas que han sido afectadas por la formación y deposición de azufre elemental.

Pese a que la situación del tubo capilar normalmente no aplica a la formación de partículas en las líneas de transmisión, una variedad de casos de estudio ha citado que de hecho si se ajustan a este criterio. El ejemplo más común es el caso en donde se ha notado un incremento de deposición de azufre a lo largo de los alabes, tubos, o acondicionadores de flujo que han sido instalados aguas arriba de medidores de flujo, tales como medidores de placa orificio o medidores tipo turbina, e inmediatamente aguas debajo de un punto de reducción de presión.

De acuerdo a la **Figura 31**, la razón por el incremento observado en la deposición a lo largo de la trayectoria del gas dentro de los alabes es porque la velocidad del gas y el grado de saturación (resultante de la continua disminución en la temperatura) actualmente se incrementa a lo largo de la distancia de la trayectoria. Por lo tanto, el proceso de sublimación inversa será probablemente continuo en diversos grados a lo largo de la longitud del acondicionador de flujo. Sin duda, también se arrastrarán partículas a lo largo de la trayectoria del gas dentro del acondicionador de flujo.

Figura 31. Gradiente Axial Calculado de Presión, Velocidad del Gas, Temperatura del Gas, Grado de Saturación y Diámetro de Partícula en Tobera y Tubo Capilar para Acido Succínico como Soluto



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 65.

Otro punto de bastante interés es el incremento del diámetro de las partículas, tanto en el punto de restricción y a lo largo de la longitud del tubo capilar. Nuevamente esta situación ha sido comúnmente observada durante la inspección de facilidades de tubería y en el análisis microscópico de las muestras. Entre más largo sea el tiempo de residencia de las partículas dentro del ambiente de sublimación inversa,

mayor crecerán etas. Esto es debido al mecanismo de crecimiento de las partículas (entre más partículas mayor el potencial de coagulación).

Como ya se discutió, varias condiciones son necesarias para la determinación de la formación de partículas mediante la sublimación inversa, tales como:

- Grado y concentración del soluto (vapor de azufre) dentro de la corriente de gas.
- Gradiente de temperatura.
- Característica del campo de flujo (velocidad/turbulencia).
- Concentración y tipo de partículas externas dentro de la corriente del gas.
- Impacto del principio físico del equipo (válvula, tobera).

La mayoría de estas condiciones son desconocías. Esto ha resultado en la necesidad de aplicar valores promediados o muestreados de presión, temperatura, velocidad del gas a los procesos de cálculo, junto con el supuesto de que el vapor de azufre se encuentra a su máxima concentración a la p,T correspondiente a los resultados del mapa de “concentración de azufre”.

6. FACTORES ADICIONALES INVOLUCRADOS EN LA FORMACION DE AZUFRE ELEMENTAL EN LAS LINEAS DE TRANSMISION DE GAS NATURAL

El fenómeno de la deposición de azufre elemental se puede ver afectado por una gran cantidad de factores, de los cuales, los de mayor importancia y que están relacionados con su formación y su respectivo mecanismo de deposición se han explicado en este trabajo.

Adicionalmente, se han observado factores adicionales que pueden influir de manera directa o indirecta a este proceso, pero requieren de mayor investigación, los cuales son expuestos en el trabajo de Pack²³ y se resumen brevemente a continuación:

- La producción del gas natural.
- Las reacciones químicas dentro de las líneas de transmisión.
- Los procesos de deshidratación del gas natural (Desecantes sólidos y líquidos).
- Los procesos de endulzamiento del gas natural.
- El rol del sulfato de hidrogeno.
- La corrosión, los odorantes, el sulfuro de hierro y otras variaciones.
- El rol de los aditivos.
- La contribución de los lubricantes y otros fluidos basados en hidrocarburos.
- El punto de rocío del hidrocarburo.
- El diseño de los sistemas de tuberías y condiciones de operación.
- Otros contaminantes y reacciones químicas que asisten a la formación de azufre libre.
- El paralelismo con el “polvo negro”.

²³ Ibíd., p. 111.

7. METODOS PARA PREDECIR LA FORMACION Y CANTIDAD DE DEPOSICION DE AZUFRE ELEMENTAL EN UNA LINEA DE TRANSMISION

Una gran cantidad de métodos se han desarrollado para ayudar a predecir cuando y donde ocurrirá la deposición de azufre elemental. Las primeras correlaciones fueron publicadas alrededor de 1968 y la primera Ecuación de Estado fue publicada en 1985. Las primeras Ecuaciones de Estado fueron algo crudas debido a que en la mayoría de las veces usaban correlaciones de datos empíricos. Otras Ecuaciones de Estado más avanzadas basadas en la fugacidad fueron desarrolladas a principios del 2005. Ahora existen al menos cinco métodos de predecir los puntos de saturación del azufre elemental en una corriente de gas:

- ASRL (Correlación)
- ASRL (Ecuación de Estado)
- David Pack
- DB Robinson (now Slumberger)
- LaTep / ENSGTI (Serin - Cezac)

7.1. TECNICA DEL “MAPA DE EQUILIBRIO” DE PACK

Con el fin de entender los procesos de formación y deposición de azufre elemental, es una característica importante, para dicha tarea, poder determinar un nivel aproximado de la cantidad de vapor que se sublimara a unas condiciones operativas dadas para una línea de transmisión.

Pack²⁴ implementa los resultados del trabajo de Grigoriev referente a la presión de vapor del azufre y, mediante la herramienta HYSYS, desarrolla una técnica para determinar un mapa de condiciones de equilibrio para el azufre. De los resultados obtenidos con HYSYS y comparándolos con los datos generados por Grigorev, se observa que se mantiene una desviación adecuada para un rango entre los 325 K (52 C) hasta 550 K (277 C), como se muestra en la **Figura 32**.

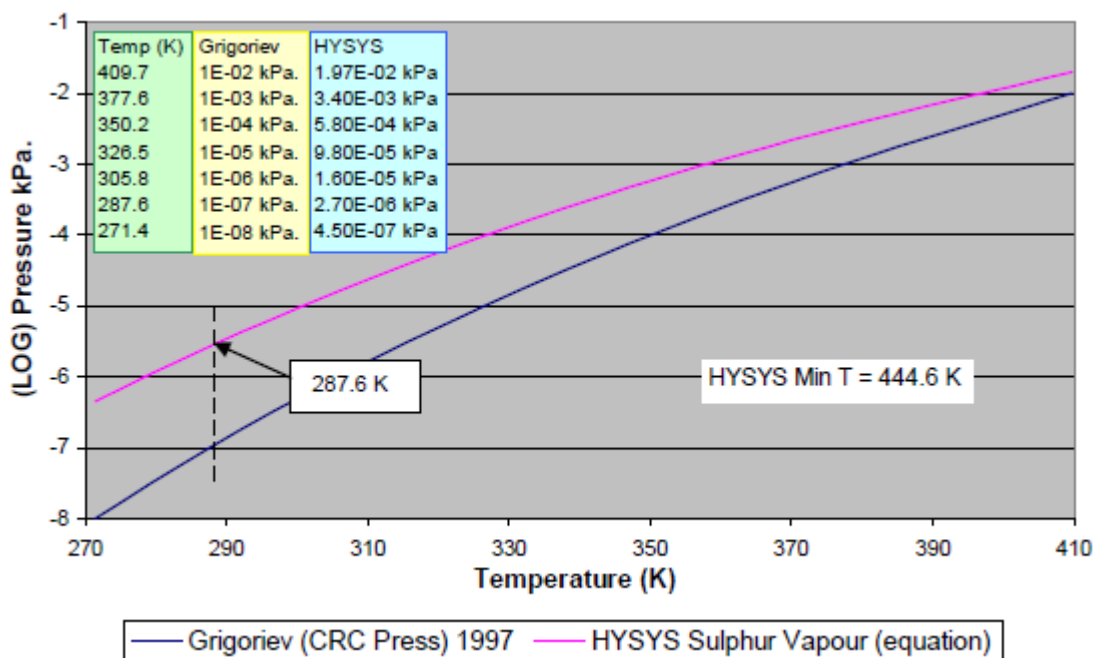
Los resultados obtenidos mediante esta técnica se deben tomar como indicativos, debido a la gran cantidad de asunciones que se han hecho durante el proceso de cálculo, tales como:

- La composición del gas natural está saturada con vapor de azufre.

²⁴ Ibíd., p. 162.

- Las condiciones operativas de la línea se mantienen constantes durante el proceso de formación de azufre elemental.
- El límite de sublimación inversa se logra continuamente.
- Lo procesos de condensación y coagulación del azufre elemental son contantes.

Figura 32. Variaciones en las Presiones de Vapor del Azufre - HYSYS vs Recientes Investigaciones



Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 56.

En la realidad, todas las condiciones anteriores serán variables.

La obtención de las condiciones de presión y temperatura a las cuales el azufre comienza a sublimarse inversamente es análoga a la determinación de los puntos de rocío para una mezcla de hidrocarburos. El punto de rocío para una composición de gas natural se puede obtener mediante la aplicación adecuada de alguna ecuación de estado (EOS) y un algoritmo de equilibrio vapor-liquido (VLE).

Para obtener el "mapa de equilibrio" del azufre se implementa la EOS de Peng-Robinson debido a su amplia aceptación dentro de la industria del petróleo para determinar las propiedades del gas natural.

Para lograr las cantidades de contaminación con azufre elemental dentro de las líneas de transmisión, el proceso de sublimación inversa del vapor de azufre se debe mantener en operación por periodos de tiempo que van desde semanas hasta varios meses. El periodo de deposición de azufre elemental será dependiente de algunos o todos los siguientes factores:

- Condiciones operativas de presión y temperatura.
- La rata de cambio de la presión.
- La composición del gas natural.
- El grado de condensación retrograda que ocurra simultáneamente con el proceso de sublimación inversa de azufre.
- La cantidad y tipo de otra materia en forma de partículas que sea transportada dentro de la corriente de gas.
- La rata de flujo del gas.
- La variación en las condiciones operativas.
- La geometría del dispositivo reductor de presión.
- La presencia de otros contaminantes en la corriente de gas, en especial, componentes volátiles.

Algunos ejemplos de aplicación de este método se pueden consultar en el capítulo 5.3 de este trabajo.

7.2. MODELO TERMODINAMICO REACTIVO DE SERIN-CEZAC

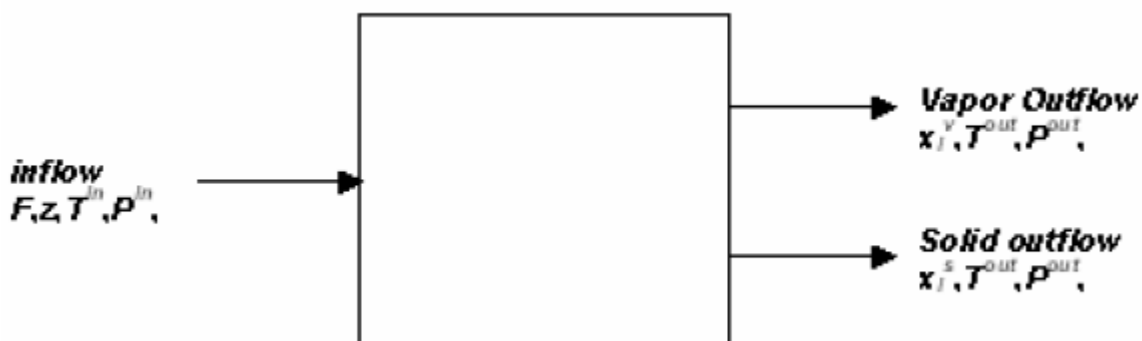
En los trabajos de Serin²⁵ y Cezac²⁶, se desarrolla un modelo termodinámico reactivo basado en las ecuaciones clásicas para el equilibrio físico-químico, balances parciales de masa y balance de energía. Se usan las ecuaciones de estado de Peng-Robinson para describir el comportamiento de las fases y las reglas convencionales de mezclado: cuadráticas y lineales con un coeficiente de interacción binaria (ver **Figura 33**). El sistema no-lineal obtenido se resuelve mediante el método de Newton-Raphson.

El planteamiento de este modelo es bastante extenso para llevarse a cabo en este trabajo y se deja su respectiva consulta en cada uno de los trabajos de los autores. Sin embargo, a continuación, se presentan algunos resultados obtenidos aplicando el modelo a un caso de estudio en particular.

²⁵ SERIN, J. P. y CEZAC, P. Modelling of Sulphur Deposition in Natural Gas. En: European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15. 6 p.

²⁶ CEZAC, Pierre. et al. Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 115–122.

Figura 33. Esquema General del Modelo Termodinámico Reactivo de Serin-Cezac



FUENTE: Tomado de SERIN, J. P. y CEZAC, P. Modelling of Sulphur Deposition in Natural Gas. En: European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15. p. 2.

El caso de estudio presentado busca reafirmar la hipótesis de que, el principal mecanismo que contribuye al fenómeno de la deposición de azufre es la sublimación inversa, sin embargo, el modelo puede tener en cuenta otros mecanismos como la condensación retrograda o las reacciones químicas de una manera somera, pues como ya se vio anteriormente, las dificultades inherentes al modelamiento de la nucleación, aglomeración, crecimiento, dispersión y deposición de las partículas hacen que la predicción de la cantidad y el aporte por el mecanismo de la sublimación y la condensación no se pueda realizar rigurosamente y, por otro lado, que el aporte por las reacciones químicas sea descartado porque no suceden en el punto inmediato a la reducción de presión. De cualquier manera, a pesar de todas estas dificultades, el modelo desarrollado y el caso de estudio citado servirán para poder apreciar el impacto en las variaciones de las condiciones de proceso y otros parámetros involucrados en el fenómeno de la sublimación inversa.

Se consideran cuatro gases naturales (gas A, B, C y D), cuyas composiciones son reportadas en la **Tabla 8**. Estas composiciones representan gases típicos transportados en las redes de transmisión y distribución, cuya envolvente de fases se grafican en la **Figura 34**.

La formación de condensados puede ocurrir si las condiciones de presión y temperatura cruzan la envolvente de fases durante la reducción de presión. Las condiciones operacionales típicas del flujo de gas natural aguas arriba de una expansión de gas son 5 MPa (725 psi) y 280 K (7 C). Si se impone una expansión de presión típica de 0.5 MPa (73 psi), la temperatura calculada a la salida es de alrededor de 253 K (-20 C). De esta manera, de acuerdo con las envolventes de fase, la probabilidad de formación de condensado es muy baja. Sin embargo, la precisión con la que se obtenga la composición del gas es un factor importante para predecir este comportamiento. La **Figura 34** muestra la envolvente de fases de un

gas natural, el cual tiene componentes pesados (gas C), dicha envolvente sufre un importante corrimiento hacia temperaturas mayores. Por lo tanto, para este gas natural, se incrementa la probabilidad de formación de condensado. Lo mismo es de esperarse con la variación o el incremento de otros componentes en la composición del gas natural, los cuales pueden contribuir a la deposición del azufre mediante el mecanismo de la condensación, pero todo depende de la exactitud de la composición del gas natural inmediatamente aguas arriba de la caída de presión para poder predecir este comportamiento.

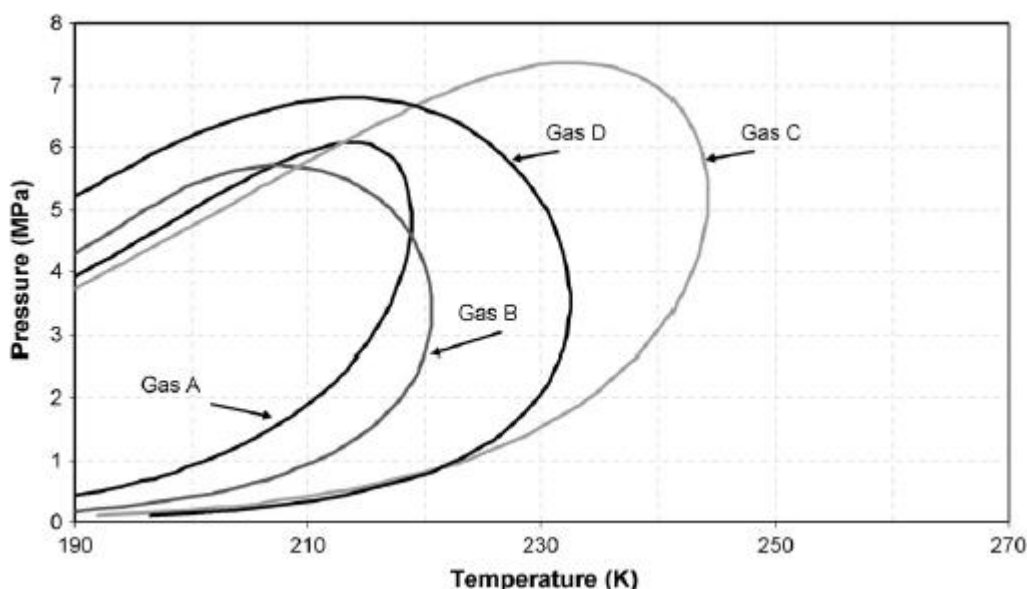
Tabla 8. Composición Molar (%) de los Gases Estudiados

	Gas A	Gas B	Gas C	Gas D	Gas E CO ₂ -rich gas	Gas F H ₂ S-rich gas
CH ₄	90.69	96.79	82.73	83.92	86.79	90.69
C ₂ H ₆	7.88	2.21	12.2	3.62	2.21	7.88
C ₃ H ₈	0.82	0.09	2.69	0.74	0.09	0.82
C ₄ H ₁₀	0.12	0.54	0.39	0.24	0.54	0.12
C ₅ H ₁₂	–	–	0.05	0.14	–	–
N ₂	0.49	0.37	1.36	10.1	0.37	0.49
CO ₂	–	–	0.57	1.24	10.00	–
H ₂ S	–	–	–	–	–	1.E–03

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. *En:* J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 116.

La formación de condensados puede ocurrir si las condiciones de presión y temperatura cruzan la envolvente de fases durante la reducción de presión. Las condiciones operacionales típicas del flujo de gas natural aguas arriba de una expansión de gas son 5 MPa (725 psi) y 280 K (7 C). Si se impone una expansión de presión típica de 0.5 MPa (73 psi), la temperatura calculada a la salida es de alrededor de 253 K (-20 C). De esta manera, de acuerdo con las envolventes de fase, la probabilidad de formación de condensado es muy baja. Sin embargo, la precisión con la que se obtenga la composición del gas es un factor importante para predecir este comportamiento. La **Figura 34** muestra la envolvente de fases de un gas natural, el cual tiene componentes pesados (gas C), dicha envolvente sufre un importante corrimiento hacia temperaturas mayores. Por lo tanto, para este gas natural, se incrementa la probabilidad de formación de condensado. Lo mismo es de esperarse con la variación o el incremento de otros componentes en la composición del gas natural, los cuales pueden contribuir a la deposición del azufre mediante el mecanismo de la condensación, pero todo depende de la exactitud de la composición del gas natural inmediatamente aguas arriba de la caída de presión para poder predecir este comportamiento.

Figura 34. Envoltente de Fases para los Gases Estudiados



FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 117.

Se considera ahora la influencia de la caída de presión en la sublimación inversa del azufre, para lo cual se toma como referencia la composición de los mismos cuatro gases naturales anteriores (gas A, B, C y D). Para esto, se mantienen fijas la temperatura aguas arriba y la presión aguas abajo del punto donde se expande el gas, y se hace variar la presión aguas arriba de este punto. Luego, se calculan las temperaturas y la distribución entre las fases sólida y gaseosa aguas abajo. Debido a que no se han publicado valores experimentales de concentración de vapor de azufre en el rango de presión y temperatura de interés, se considera que el flujo de gas natural aguas arriba está saturado en azufre. Las **Tablas 9 y 10** muestran los valores calculados y se puede apreciar que a medida que la caída de presión aumenta, menor es la temperatura aguas abajo y mayor es la distribución de sólidos, pero en todos los casos aparece azufre sólido. De esta manera, se comprueba que la sublimación inversa es el mecanismo predominante.

Las **Tablas 11 y 12** presentan la influencia de la temperatura aguas arriba en la distribución aguas abajo del azufre entre las fases sólida y gaseosa. Para todos los gases estudiados, se obtienen que a mayor temperatura aguas arriba se reduce la masa de azufre sólido. Además, se obtiene una temperatura aguas arriba por encima de la cual no ocurre precipitación del azufre. De esta manera, incrementando la temperatura del gas aguas arriba puede evitar el problema de la deposición de azufre, manteniendo el azufre en fase gaseosa.

Tabla 9. Influencia de la Caída de Presión en la Formación de Azufre Solido - Gas A y Gas B

Upstream pressure (fixed) (MPa)	Gas A		Gas B	
	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur repartition (calculated) (mass%)	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur distribution (calculated) (mass%)
5	250.0	99.86	252.4	99.74
4	257.0	99.01	258.7	98.49
3	263.8	94.22	264.9	92.44
2.5	267.1	87.14	268.0	84.24
2	270.4	73.27	271.0	69.11
1.6	273.0	24.99	273.5	50.18

Upstream temperature: 280 K, downstream pressure: 0.5 MPa.

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 119.

Tabla 10. Influencia de la Caída de Presión en la Formación de Azufre Solido - Gas C y Gas D

Upstream pressure (fixed) (MPa)	Gas C		Gas D	
	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur repartition (calculated) (mass%)	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur distribution (calculated) (mass%)
5	246.5	99.94	253.2	99.66
4	254.4	99.47	259.2	98.17
3	262.1	96.11	265.3	91.44
2.5	265.8	90.46	268.3	82.68
2	279.5	78.34	271.2	67.01
1.6	272.3	61.03	273.6	50.64

Upstream temperature: 280 K, downstream pressure: 0.5 MPa.

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 119.

Tabla 11. Influencia de la Temperatura en la Formación de Azufre Solido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas A y Gas B

Upstream temperature (fixed) (K)	Gas A		Gas B	
	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur repartition (calculated) (mass%)	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur distribution (calculated) (mass%)
280	250.0	99.86	252.4	99.14
290	262.4	98.55	264.5	97.57
300	274.4	88.39	276.4	81.86
310	286.3	24.33	288.0	0
320	298.0	0	299.5	0

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 119.

Tabla 12. Influencia de la Temperatura en la Formación de Azufre Sólido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas C y Gas D

Upstream temperature (fixed) (K)	Gas C		Gas D	
	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur repartition (calculated) (mass%)	Downstream temperature (calculated) (K)	Solid sulphur distribution (calculated) (mass%)
280	246.5	99.94	253.2	99.66
290	259.3	99.33	265.2	96.87
300	271.7	94.08	277.0	77.02
310	283.9	58.16	288.6	0
320	295.8	0	300.1	0

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 119.

También se usa el modelo para estudiar la influencia de la composición del gas en la formación de azufre sólido. Las **Tablas 13 a la 15** comparan la temperatura calculada aguas abajo y la distribución de azufre sólido en un gas natural pobre en (H_2S) (gas A) y uno rico en dicho componente (gas F), uno pobre en (CO_2) (gas B) y uno rico en dicho componente (gas E), y uno pobre en hidrocarburos pesados (gas B) y uno rico en dichos componentes (gas C). Para dichos casos se mantiene fijo el contenido de azufre aguas arriba en el mismo valor de: $7E-4$ mg/Nm³. De esta manera, todos los gases no estarán saturados antes de la reducción de presión. Los resultados presentados en la **Tabla 13**, permite estudiar el impacto del contenido de H_2S en la deposición de azufre, Para cada caída de presión a una temperatura fija aguas arriba, el cálculo de la distribución de azufre sólido es prácticamente igual. Por lo tanto, la presencia de (H_2S) no tiene una influencia termodinámicamente significativa.

La **Tabla 14**, presenta la distribución de azufre sólido para el gas B y E, siendo el último el más rico en (CO_2). Se observa que a medida que el gas es más rico en (CO_2), mayor es la distribución de azufre sólido. También a medida que el gas es más rico en (CO_2), menor es la temperatura aguas abajo. Por lo tanto, la presencia de (CO_2) influye notoriamente en las propiedades termodinámicas del sistema. Se obtiene un comportamiento similar cuando el gas contiene hidrocarburos pesados como se indica en la **Tabla 15**. La distribución de azufre sólido es mayor para el gas C que para el gas B.

Este modelo termodinámico permite estudiar la influencia de una gran cantidad de parámetros que influyen la distribución del azufre entre las fases sólidas y gaseosas aguas abajo del punto de reducción de presión. De esta manera, la caída de presión y temperatura son ambos parámetros muy importantes. La composición del gas, en especial el (CO_2) e hidrocarburos pesados, también tienen un impacto importante en las condiciones operacionales del gas transportado. Es muy importante enfatizar que estos resultados son obtenidos desde un punto de vista termodinámico y que excluye otros mecanismos que pueden aportar a la formación

del azufre elemental. Además, la suposición de no existencia de una fase gaseosa sobresaturada puede afectar cuantitativamente los resultados. Debido a la falta de resultados experimentales, el modelamiento y simulación son actualmente la única manera de estudiar la formación de azufre sólido observado por varias compañías de gas. La validación experimental es necesaria antes de usar este modelo para optimizar las condiciones operacionales, tal y como, la determinación de la temperatura aguas arriba para evitar la deposición de azufre.

Tabla 13. Influencia de la Composición de H₂S en la Formación de Azufre Sólido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas A/Gas F

Upstream temperature (fixed) (K)	Downstream temperature (calculated) (K)		Solid sulphur distribution (calculated) (mass%)	
	Gas A	Gas F	Gas A	Gas F
280	250.0	250.0	99.79	99.78
290	262.4	262.4	97.91	97.88
300	274.4	274.5	83.30	83.25
310	286.3	286.3	0	0
320	298.0	298.0	0	0

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 120.

Tabla 14. Influencia de la Composición de CO₂ en la Formación de Azufre Sólido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas B/Gas E

Upstream temperature (fixed) (K)	Downstream temperature (calculated) (K)		Solid Sulphur distribution (calculated) (mass%)	
	Gas B	Gas E	Gas B	Gas E
280	252.4	249.9	98.93	99.80
290	264.5	262.2	96.97	97.98
300	276.4	274.3	77.40	83.81
310	288.0	286.2	0	0
320	299.5	297.9	0	0

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 120.

Tabla 15. Influencia de la Composición de Componentes Pesados en la Formación de Azufre Sólido para una Caída de Presión Típica de 5 a 0.5 MPa - Gas B/Gas C

Upstream temperature (fixed) (K)	Downstream temperature (calculated) (K)		Solid sulphur distribution (calculated) (mass%)	
	Gas B	Gas C	Gas B	Gas C
280	252.4	246.5	98.93	99.90
290	264.5	259.3	96.97	98.79
300	276.4	271.7	77.40	89.27
310	288.0	283.9	0	24.09
320	299.5	295.8	0	0

FUENTE: Tomado de CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 120.

8. METODOS PARA CONTROLAR LA DEPOSICION DE AZUFRE ELEMENTAL EN LAS LINEAS DE TRANSMISION Y DISTRIBUCION DE GAS NATURAL

Aunque no se tiene una solución definitiva y estandarizada para controlar el fenómeno de la deposición de azufre en las líneas de transmisión y distribución de gas natural, en este capítulo se documentaran algunas estrategias que se han planteado de manera práctica, pero aún continúan en proceso de investigación y pruebas, las cuales buscan minimizar o aportar una protección contra la formación de azufre elemental en la corriente del gas.

Las estrategias que se discutirán a continuación plantean controlar el problema de la deposición de azufre elemental, mediante la implementación de equipos que aplican los siguientes principios:

- Calentamiento, mediante este principio se busca mantener la corriente de gas a temperaturas altas, de tal manera que, el vapor de azufre disuelto en el gas quede lejos de la curva de sublimación en los puntos donde se tengan grandes caídas de presión y, si hubiere azufre sólido, busca hacerlo pasar a su fase gaseosa.
- Adsorción, mediante este principio se busca disminuir la concentración del vapor de azufre dentro de la corriente de gas a niveles tales que, cuando se tenga una reducción de presión, el grado de saturación del azufre no llegue al límite necesario para que se produzca la sublimación inversa.

8.1. METODO Y ALGORITMO DE CONTROL WILKES

Este algoritmo hace parte de una patente asignada a la empresa General Electric Company²⁷ y, de acuerdo a lo que propone, busca hacer uso de las variables que normalmente se miden en una estación de regulación y medición (ERM); como sucede en los puntos de entrada a las líneas de transmisión, alimentación de turbinas de gas y en los *city gates*, para implementar un algoritmo embebido en un sistema de control, de tal manera que, se pueda mantener una temperatura adecuada en la corriente de gas, y así, evitar que el vapor de azufre disuelto sufra una sublimación inversa. En caso que hubiere azufre sólido, la corriente de gas calentada buscaría hacer que dicho azufre pase a su fase gaseosa.

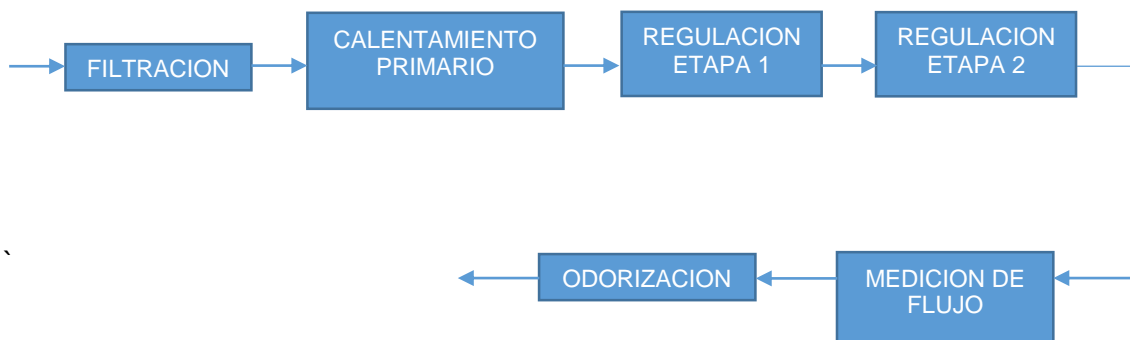
De manera estándar una ERM cuenta con las siguientes etapas (ver **Figura 35**):

- Filtración.

²⁷ WILKES, Colin. Sulfur Deposition Control Method. US 7,055,395 B2. United States of America, 6 de Junio de 2006.

- Calentamiento.
- Regulación de Presión.
- Medición.
- Odorización.

Figura 35. Etapas Comunes de una ERM



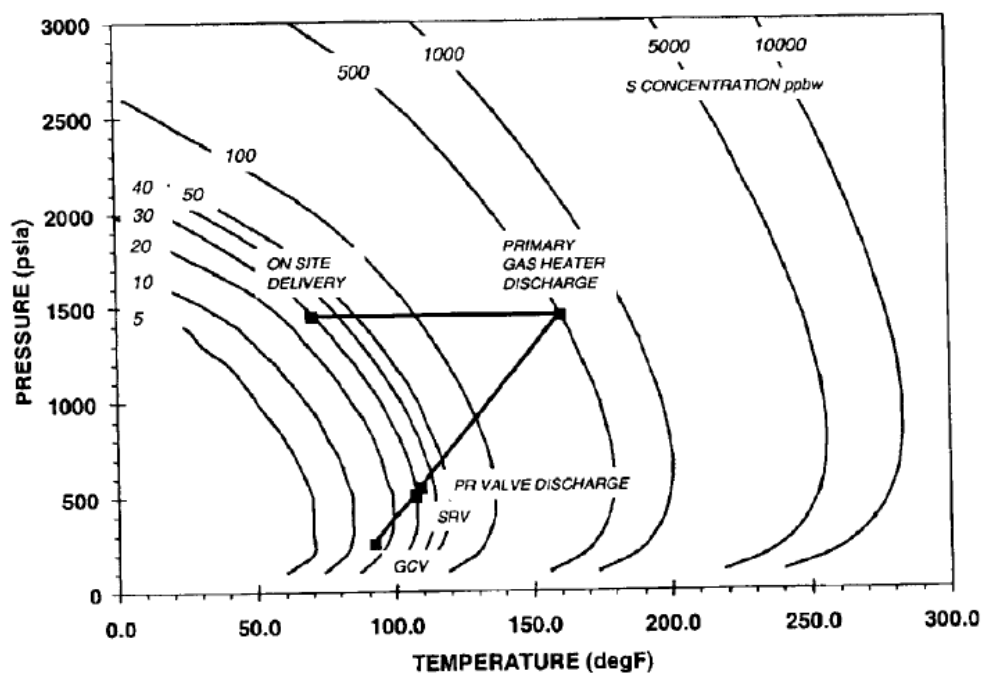
El orden de las etapas de regulación y medición se puede intercambiar y más adelante se discutirá, desde el punto de vista de la deposición de azufre, cuál sería el orden recomendable.

En cada etapa mencionada de la ERM, normalmente se implementan una serie de instrumentos para monitorizar y registrar el desempeño de la estación, así como, el cumplimiento de las condiciones de proceso contractuales de entrega del gas. Las principales variables que se miden son:

- Presión y Temperatura a la entrada de la regulación.
- Presión y Temperatura a la salida de la regulación.
- Flujo del gas.
- Composición del gas.

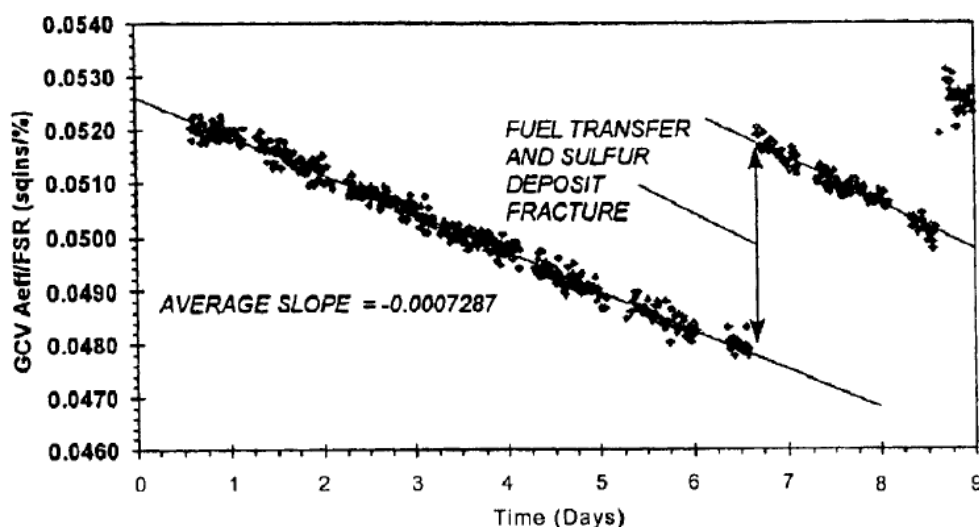
La etapa de calentamiento primario, usada de manera convencional, busca fundamentalmente evitar la formación de condensados e hidratos producidos por las caídas de presión de las etapas de regulación. Desde el punto de vista de saturación del vapor de azufre en la corriente de gas, el proceso convencional de regulación de presión tendera a sobresaturar el gas con azufre como se muestra en la **Figura 36**. Dado que el sistema convencional carece de un sistema de control, la relación del área efectiva sobre el porcentaje de apertura (A_{eff}/FSR) de la válvula de regulación de la segunda etapa presentara un comportamiento decadente como muestra la **Figura 37**.

Figura 36. Trayectoria de Proceso del Gas dentro de una ERM sin Control de Deposición de Azufre



FUENTE: Tomado de WILKES, Colin. Sulfur Deposition Control Method. US 7,055,395 B2. United States of America, 6 de junio de 2006. p. 3.

Figura 37. Carta de Formación Incontrolada de Azufre en la garganta de una Válvula de Control de Presión

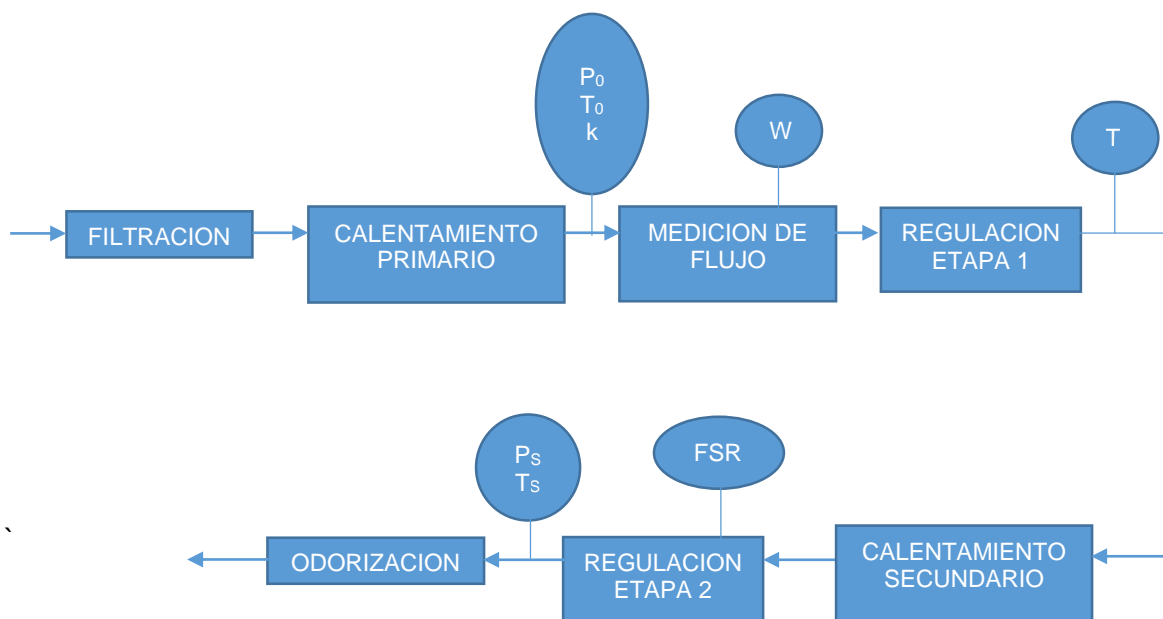


FUENTE: Tomado de WILKES, Colin. Sulfur Deposition Control Method. US 7,055,395 B2. United States of America, 6 de junio de 2006. p. 3.

Lo anterior quiere decir que, la válvula de regulación en la segunda etapa tendera a acumular depósitos de azufre en su garganta y, a medida que se tapona, tendera a abrirse abruptamente para lograr mantener el control de la presión, esto produce una gráfica característica para una válvula de control de presión que no controla la formación de azufre elemental, como se muestra en la **Figura 37**.

Ahora, de manera resumida, las principales modificaciones que plantea Wilkes son la implementación de un calentamiento secundario en el punto intermedio de las etapas de regulación y un algoritmo que permita controlar la temperatura en dicho punto, véase **Figura 38**.

Figura 38. Modificaciones de la ERM según Método Wilkes



Donde:

P_0 = Presión absoluta del gas aguas arriba.

T_0 = Temperatura absoluta del gas aguas arriba.

k = Relación de calores específicos del gas.

W = Flujo másico del gas.

T = Temperatura absoluta del gas en el punto medio de las etapas de regulación.

FSR = Señal de retroalimentación de apertura de la válvula de control.

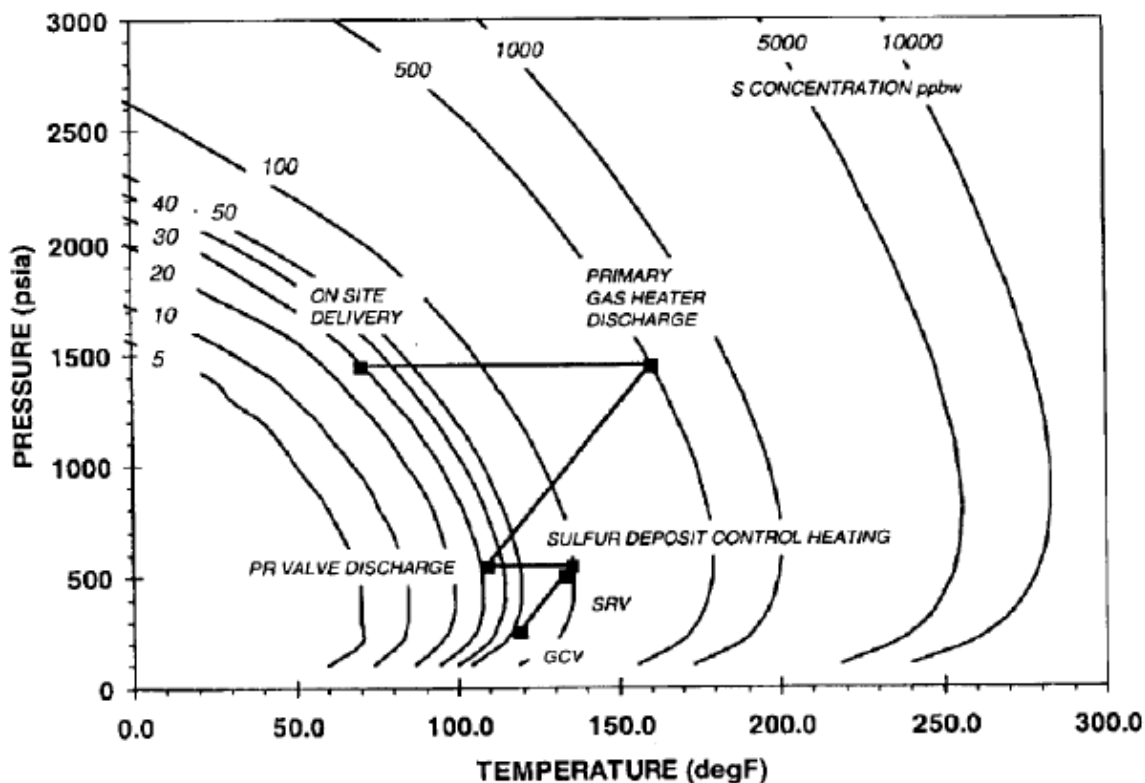
P_s = Presión estática de estrangulación de la válvula de control.

T_s = Temperatura de referencia nominal.

Intercambiar el orden de la etapa de regulación por la de medición, no hace parte de la patente, sin embargo, es recomendable por el hecho de que, si llegara a fallar el control de la temperatura, se minimizaría los efectos sobre la medición y el respectivo instrumento asociado causado por la formación de azufre elemental en la corriente del gas.

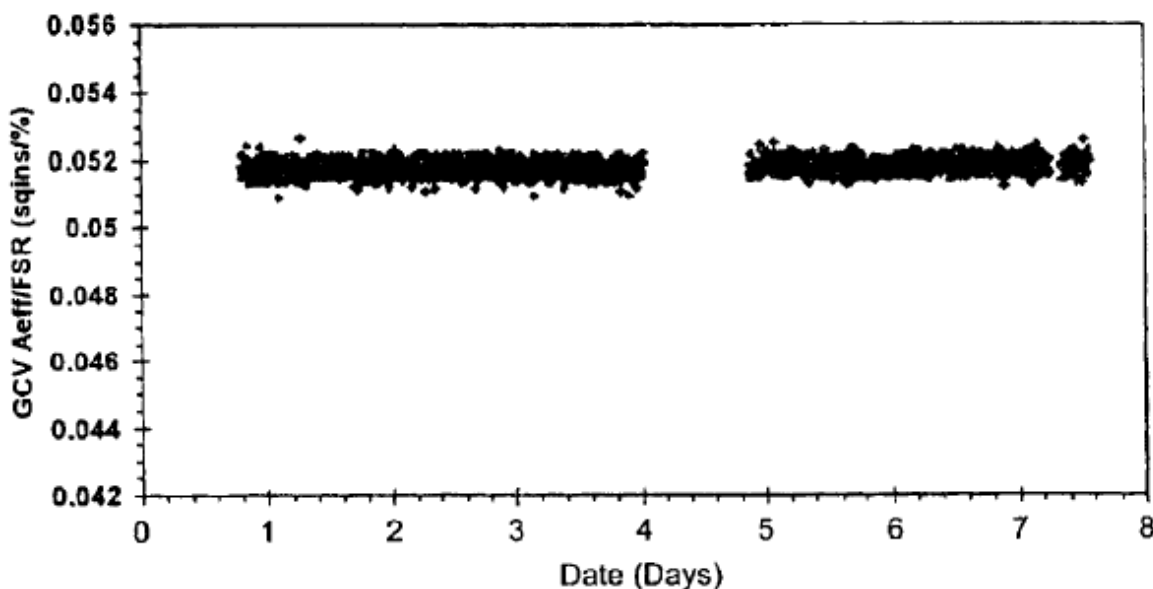
El algoritmo consiste básicamente en que, mediante el uso de las variables de proceso (P_0 , P_s , T , k , W), se calcula un área efectiva (A_{eff}) de apertura de la válvula de control de la segunda etapa. Luego, dicha área se compara contra la señal de retroalimentación de la válvula expresada como porcentaje de apertura del actuador (FSR). De esta manera se tiene una relación ($S_{dep} = A_{eff} / FSR$) la cual debe tener un comportamiento constante durante una operación normal de la válvula, en caso de cualquier variación, el algoritmo genera una señal de corrección para que el calentador modifique la temperatura (T), la cual debe rondar alrededor de un valor de referencia (T_s).

Figura 39. Trayectoria de Proceso del Gas dentro de una ERM con Control de Deposición de Azufre



FUENTE: Tomado de WILKES, Colin. Sulfur Deposition Control Method. US 7,055,395 B2. United States of America, 6 de junio de 2006. p. 4.

Figura 40. Carta de Formación Controlada de Azufre en la Garganta de una Válvula de Control de Presión



FUENTE: Tomado de WILKES, Colin. Sulfur Deposition Control Method. US 7,055,395 B2. United States of America, 6 de junio de 2006. p. 5.

De esta manera, el método logra detectar cuando una válvula de control sufre un síntoma debido a la deposición de azufre y procede a modificar la temperatura de la corriente del gas para evitar la acumulación del problema y limpiar cualquier posible presencia de azufre sólido. Un comportamiento característico del proceso, implementando este método de control, se puede observar en la **Figura 39**. De la misma manera, el comportamiento esperado en la válvula, usando este método de control, se muestra en la **Figura 40**.

8.2. SISTEMAS Y METODOS DE CONTROL TAYLOR-KIMTANTAS

Este método y sus sistemas asociados hacen parte de una patente asignada a la compañía *Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions, Inc.*²⁸, en la cual se plantea el uso de un adsorbente para remover el azufre elemental de un fluido hidrocarburo.

Con esta tecnología se pretende proveer sistemas y métodos para prevenir o reducir la deposición de azufre elemental en ductos y equipos usados en la producción de gas, transporte, separación, operaciones de refinería u otras industrias, mientras el

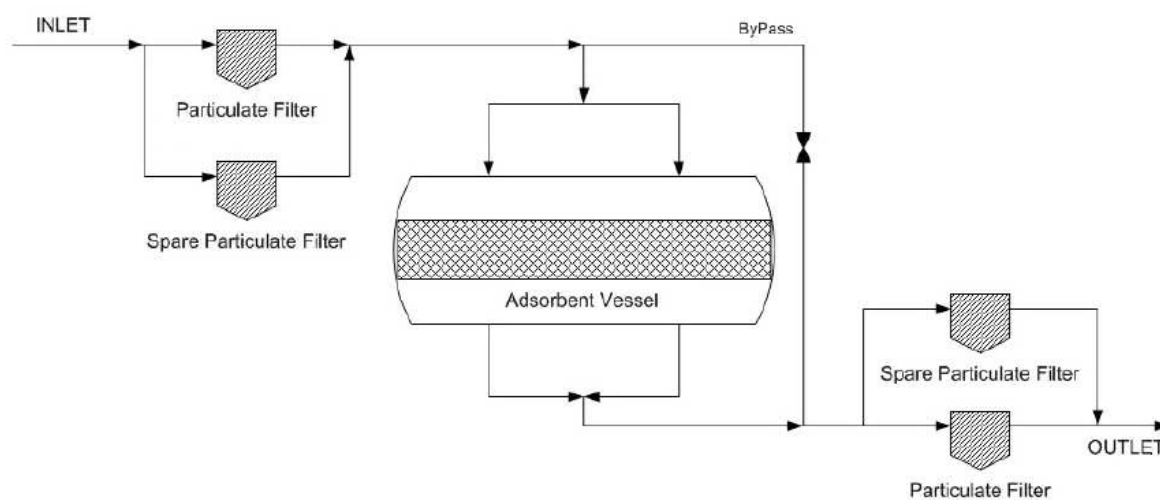
²⁸ KIMTANTAS, Charles L. y TAYLOR, Martin A. Systems and Methods for Removing Elemental Sulfur from a Hydrocarbon Fluid. US 2014/0165831 A1. United States of America, 19 de junio de 2014.

gas pasa a través de ellos. En resumen, se plantea implementar sistemas que están comprendidos por:

- Filtros de partículas (10 micrones).
- Un recipiente para contener el gas natural.
- Un adsorbente para remover el azufre elemental del gas, el cual puede ser del grupo de las alúminas, alúmina activada, carbón activado, alúmina activada con gamma y tamices moleculares.

La descripción esquemática del sistema se puede ver en la **Figura 41**, de igual manera, la patente contempla otras configuraciones que se muestran en las **Figuras 42 y 43**.

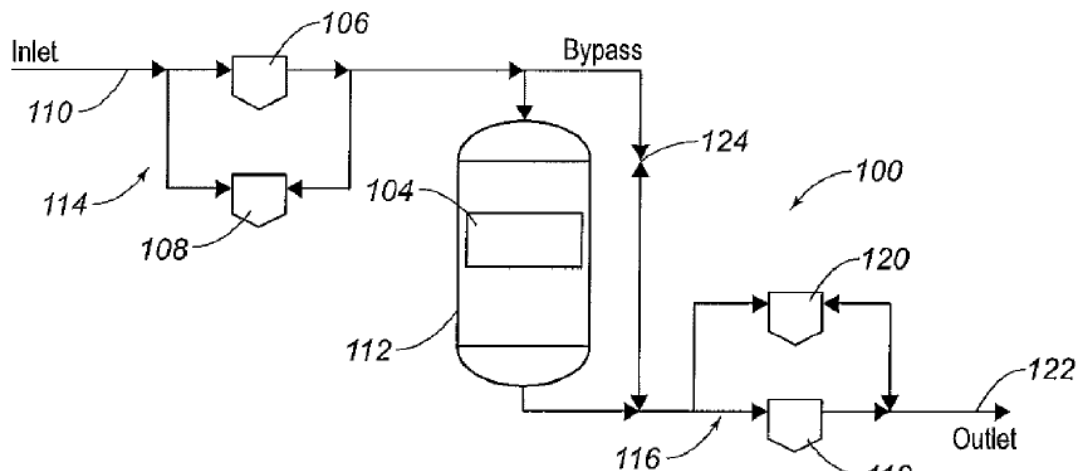
Figura 41. Esquema General del Sistema Taylor-Kimtantas



FUENTE: Tomado de KIMTANTAS, Charles L. y TAYLOR, Martin A. An Effective Solution for Elemental Sulfur Deposition in Natural Gas Systems. Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions, Inc. (BHTS)., 2014. p. 8.

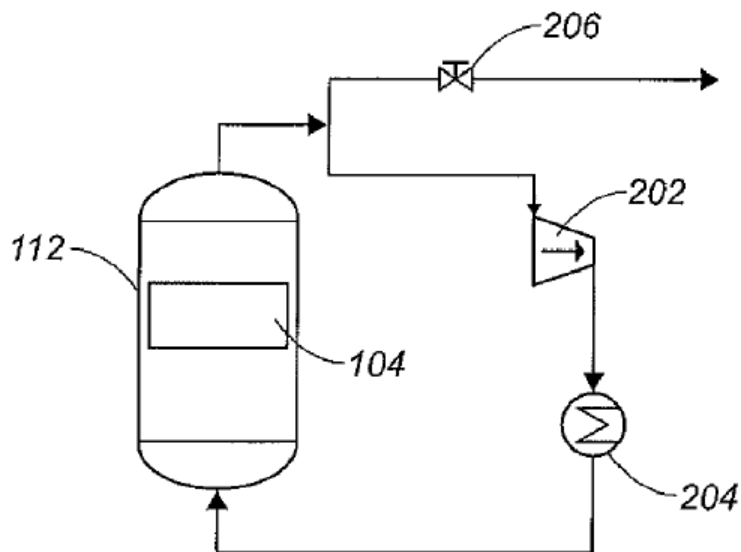
En resumen, una corriente de gas natural puede tener un contenido de azufre disuelto entre 1 a 100,000 ppb. Lo que se busca con este sistema es remover el azufre disuelto a cantidades por debajo de 2 ppb, mediante el uso de un sistema de filtros y adsorbentes. De esta manera, cuando la corriente de gas atraviese una etapa de reducción de presión, el contenido de azufre será tan bajo que el grado de saturación del azufre no llegara al límite necesario para que se produzca la sublimación inversa.

Figura 42. Esquema General del Sistema Taylor-Kimtantas con Recipiente Vertical



FUENTE: Tomado de KIMTANTAS, Charles L. y TAYLOR, Martin A. Systems and Methods for Removing Elemental Sulfur from a Hydrocarbon Fluid. US 2014/0165831 A1. United States of America, 19 de junio de 2014. p. 2.

Figura 43. Esquema General del Sub-Sistema de Limpieza Taylor-Kimtantas



FUENTE: Tomado de KIMTANTAS, Charles L. y TAYLOR, Martin A. Systems and Methods for Removing Elemental Sulfur from a Hydrocarbon Fluid. US 2014/0165831 A1. United States of America, 19 de junio de 2014. p. 2.

9. CONCLUSIONES

De acuerdo a la principal fuente de este trabajo (Pack²⁹) y demás referencias citadas, a continuación, se presentan las conclusiones y conceptos claves más relevantes que se involucran en el presente fenómeno.

- La deposición de azufre elemental se ubica principalmente alrededor de puntos donde se producen reducciones de presión considerables. En el proceso de formación se involucran varios mecanismos como los son: las reacciones químicas, la condensación retrograda y la sublimación inversa del azufre; siendo estos dos últimos los directamente involucrados.
- El proceso de formación y deposición de azufre en una estación de reducción de presión, perteneciente a una línea de transmisión o distribución, se caracteriza por los siguientes puntos generales:
 - La corriente de gas cuenta con trazas de azufre en vapor (niveles ppb).
 - El vapor de azufre se torna sobresaturado debido al repentino enfriamiento de la mezcla de gas, la cual, se expande rápidamente a través de la válvula de control de presión, tobera o dispositivo restrictor.
 - Las moléculas del vapor de azufre sobresaturado forman núcleos (*nuclei*), los cuales son pequeñas partículas. Esta conversión rápida de vapor sobresaturado en partículas sólidas diminutas es lo que se denomina proceso de nucleación.
 - Simultáneamente existe una posibilidad de condensación retrógrada para algunos de los componentes hidrocarburos pesados en la corriente de gas. Esto también se debe al rápido enfriamiento de la corriente de gas.
 - Otras partículas (componentes de la condensación retrógrada) son atraídas a la superficie de las partículas de azufre a través del mecanismo de condensación.
 - Las partículas resultantes de mayor tamaño, las cuales se dispersan a altas velocidades, colisionaran con otras partículas en la corriente del gas y formaran partículas mayores. Esto se denomina como el proceso de coagulación.
 - Puede haber otros depósitos en las paredes internas de la tubería o accesorios, o viajando dentro de la corriente del gas. Debido a las altas velocidades y turbulencia, habrá una elevada probabilidad de colisión entre las partículas. El crecimiento en el tamaño de las partículas debido al proceso de colisión es el comienzo de lo que se llama la fase de aglomeración.

²⁹ PACK. Op. cit., p. 156.

- El nivel de saturación del vapor de azufre en una composición de gas natural es función de la presión y temperatura, siendo la temperatura la variable de mayor influencia. El nivel de saturación del vapor de azufre se incrementa a una razón exponencial a medida que la variación de la temperatura del gas incrementa.
- Una de las principales dificultades para abordar este problema es que la cantidad de azufre en la corriente de gas es una cantidad difícil de determinar con exactitud y de manera instantánea (“*on-line*”) debido a que sus niveles son muy bajos. Además, los estudios han demostrado que los procesos (reacciones químicas) que se llevan a cabo dentro de la línea de transmisión de gas natural tienen el potencial de incrementar el vapor de azufre y/o la formación/translación de azufre elemental.
- Es importante resaltar que este fenómeno consigue una contribución bastante significativa en presencia de la aparición de hidrocarburos líquidos, los cuales pueden ser generados a través de una combinación de condensación retrograda, aceites lubricantes, grasas, agentes acondicionadores del gas, inhibidores de corrosión, y otros componentes adicionados. De igual manera, la presencia de partículas sólidas en la corriente de gas también contribuye al proceso de deposición de azufre elemental. En algunos casos, el análisis del material depositado ha mostrado consistentemente que la cantidad de azufre elemental en el material depositado es solo una pequeña fracción de la materia total. Hidrocarburos líquidos y materia sólida son por mucho los constituyentes dominantes de las muestras observadas, esto es lo que relaciona la deposición del azufre elemental con otro fenómeno similar denominado “polvo negro” (*black powder*).
- Las investigaciones demuestran que la presencia de (H_2S) juega un rol significativo y diverso en la formación/translación del azufre elemental. De igual manera, la presencia de hidrocarburos pesados, (CO_2), agua, vapor de agua y oxígeno son factores importantes que contribuyen en dicho fenómeno.
- Para que se lleven a cabo los procesos de nucleación, condensación y coagulación es determinante la presencia de otras partículas en la corriente de gas, adicionalmente, el grado de turbulencia es otro factor que influye en la frecuencia de las colisiones entre partículas. Por lo tanto, el diseño de las partes internas de la válvula de control también es un punto importante de estudio en el proceso de sublimación inversa del azufre.
- De las investigaciones realizadas respecto a las condiciones operativas y a la composición del gas en los sitios afectados por el presente fenómeno. La mayoría muestran una elevada probabilidad a la presencia de condensación

retrograda. Esto quiere decir que, el potencial para que los procesos de condensación retrograda y sublimación inversa del azufre es bastante elevado. Adicionalmente, debido al uso de equipos que requieren de una aplicación regular de grasas y otros componentes, existe un potencial adicional de presencia de material externo en la corriente de gas. Esto quiere decir que, dicho material intensificara los procesos de coagulación y aglomeración.

- El costoso y molesto problema de la deposición de azufre elemental en las tuberías de gas, e infraestructura asociada, se puede minimizar mediante un cuidadoso control del proceso de reducción de presión y asegurando que los contaminantes dentro de la tubería se mantengan en el mínimo nivel posible.
- En realidad, la deposición de azufre elemental es un problema que no solo preocupa a los operadores de líneas de transmisión y distribución de gas, sino que, es un problema que afecta a toda la industria en general. Dichos depósitos pueden significar solo un costo molesto, o pueden llegar a generar serias consecuencias. Desafortunadamente, la mayor amenaza de las facilidades *downstream* se ha convertido la deposición del azufre elemental. Y a medida que las presiones operativas en las líneas de transmisión se incrementan, la incidencia e intensidad del problema de la deposición aumentaran si no se aplican medidas correctivas.

10. RECOMENDACIONES PARA MINIMIZAR LA DEPOSICION DE AZUFRE ELEMENTAL

En este capítulo y en la **Tabla 16**, se resumen la mayoría de factores que contribuyen al proceso de formación y deposición de azufre de acuerdo al trabajo de Pack³⁰. Algunos de los factores listados son indirectos, y otros pueden estar contenidos en pequeñas cantidades dentro de la corriente del gas.

Tabla 16. Elementos y Procesos que Impactan la Velocidad de Formación/Deposición de Azufre Elemental en las Líneas de Transmisión

FACTOR CONTRIBUYENTE	RESULTADO POTENCIAL	FACTOR DE CONTROL
Vapor de azufre	Azufre elemental	Proceso de sublimación inversa
Condensación retrograda	Hidrocarburos líquidos y coagulación de materia	Característica de la envolvente de fases
(H ₂ S)	Generación y translación de azufre	Cantidad de (H ₂ S) en la corriente de gas
Oxigeno	Generación de azufre libre de otros compuestos de azufre	Cantidad de (O ₂) en la corriente de gas
Humedad (agua)	Generación de azufre libre de otros compuestos de azufre	Cantidad de agua en la corriente de gas
Reducción de presión/ enfriamiento repentino	Condiciones de sobresaturación propicias para la sublimación inversa del azufre	Temperatura de la corriente de gas. Diferencial de presión
Aromáticos	Generación de azufre libre de otros compuestos de azufre	Cantidad de (H ₂ S) en la corriente de gas
Mercaptanos	Reacción con (Fe) para formar (H ₂ S) - potencia la formación de (S)	Cantidad (Control de la frecuencia de dosificación - no permitir "inundación")
Glicoles	Reacción con (Fe) para formar (Fe ₃ O ₄) –	Cantidad

³⁰ PACK. Op. cit., p. 158.

FACTOR CONTRIBUYENTE	RESULTADO POTENCIAL	FACTOR DE CONTROL
	potencia la reacción de (H ₂ S) para formar (S)	(Minimizar el arrastre de glicol dentro de la corriente de gas)
Metanol	Reacción con (H ₂ S) para formar (S)	Cantidad (Minimizar el arrastre de metanol dentro de la corriente de gas)
(CS ₂)	Potencial conversión a (H ₂ S)	Cantidad de (CS ₂) en la corriente de gas
(SO ₂)	Reacción con mercaptanos (CH ₄) para formar (S)	Cantidad de (SO ₂) en la corriente de gas
(CO ₂)	Reacción con (H ₂ S) para formar (COS)	Cantidad de (H ₂ S) en la corriente de gas
Contaminantes sólidos en la corriente de gas	Coagulación de materia	Cantidad en la corriente de gas
Lubricantes	Formación de sulfuros de metal a través de la reacción con (H ₂ S). Posibilidad de (MeS) a (S)	Cantidad (Uso moderado en las líneas de transmisión)
Partículas metálicas	Formación de sulfuros de metal a través de la reacción con (H ₂ S). Posibilidad de (MeS) a (S)	Cantidad (Minimizar)
Goethita (Herrumbre)	Reacción con (H ₂ S) para formar (S)	Condiciones internas de las paredes de la tubería
Hidrocarburos C7+	Generación de líquido – Potencial coagulación	Cantidad (Minimizar % composición de hidrocarburos pesados)
Diseño del equipo reductor de presión	Frecuencia elevada de colisión entre partículas	Grado de turbulencia en los internos de la válvula
Aceites – de compresores y otros equipos	Coagulación de partículas (S) con otras	Cantidad (Minimizar el arrastre dentro de la corriente de gas)
Bacteria reductora de sulfato (SRB)	Generación de (H ₂ S)	Condiciones favorables dentro de la tubería
Nucleófilo Electrófilo	Reacción con azufre y componentes para	Cantidad

FACTOR CONTRIBUYENTE	RESULTADO POTENCIAL	FACTOR DE CONTROL
	producir un ambiente corrosivo	Condiciones favorables para reacción química
Componentes orgánicos volátiles, de cloro y de flúor	Corrosión acelerada	Cantidad
Costra en la tubería	Generación de (S _s)	Presencia de costra y (H ₂ S) en la tubería

Fuente: Tomado de PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. p. 158.

Claramente no es práctico, o económicamente viable eliminar todas las fuentes de azufre y compuestos de azufre, junto con otros factores identificados que contribuyen/amplifican al fenómeno, de una línea de transmisión de gas. La siguiente lista provee algunas recomendaciones adicionales para minimizar el proceso de formación/deposición de azufre elemental:

- Cuando se requiera una reducción de presión significativa, se debe usar un sistema reductor de doble etapa. Dado que dicha configuración tiene el potencial para recuperar temperatura entre las etapas, genera menores gradientes de temperatura en cada etapa y una menor velocidad de formación de condensación retrograda (si es aplicable), lo cual disminuirá en general la nucleación, condensación y tasas de coagulación.
- Se debe calentar la corriente de gas inmediatamente antes de un punto donde la reducción de presión se realice en una sola etapa y la configuración de reducción en doble-etapa no sea práctica.
- Como sea posible, se debe evitar la aplicación de válvulas de regulación/control de presión tipo laberinto.
- En el comisionamiento de tuberías nuevas, se debe asegurar que el proceso de drenaje se realiza de manera minuciosa y completa. No se debe permitir la "inundación" de odorantes u otros aditivos. Se debe asegurar que la tubería trabaja libre de partículas.
- Se debe revisar que el tipo de material usado en los lechos de tamiz molecular no favorece la conversión de (H₂S) a (COS).
- Minimizar los niveles de (H₂S). Un límite de 4 ppm sería un objetivo realístico teniendo en cuenta los requerimientos económicos/técnicos para los

productores/procesadores y transportadores de gas. Sin embargo, siempre será preferible lograr niveles inferiores.

- Se debe minimizar las condiciones de zonas apropiadas para la colonización y mantenimiento de la bacteria reductora de sulfato (*SRB*).
- Se debe obtener el suministro del gas a temperaturas tan bajas como sea posible de la planta de procesamiento de gas.
- Se debe mantener la temperatura de la corriente de gas tan alta como sea posible. Esto no solo ayudara a mantener el azufre en estado gaseoso y, por lo tanto, disuelto, sino que también ayudara a minimizar la condensación retrograda.
- Se requiere ejercer una cuidadosa interpretación de los resultados del análisis en boca de pozo y *on-line*. Esto se debe a las técnicas de muestreo, absorción de componentes y por los equipos de muestreo (tubería, válvulas y contenedores), o debido a las variaciones entre las presiones de muestreo y análisis (y temperaturas).
- Se deben minimizar las operaciones de raspado en la tubería y mantener velocidades del raspador en niveles realísticos y controlados. Las operaciones de raspado son la causa del ingreso de oxígeno. Tales operaciones también tienen el potencial para transportar lodos líquidos aguas abajo cerca de las facilidades de reducción de presión. Las operaciones de marraneo a velocidades elevadas, en realidad pueden resultar en la condensación de hidrocarburos pesados debidos al efecto Joule-Thomson.
- Se debe evitar el ingreso de aire inducidas por operaciones de reparación.

BIBLIOGRAFIA

BALDWIN, Richard M. Here Are Procedures for Handling Persistent Black-Powder Contamination. En: Oil & Gas Journal, 1998. vol. 96, no. 43, p. 52-57.

BEUGEN, Peter van. New Frontiers in Black Powder Removal: Causes, Consequences and Combat, Including a Case Study. En: The Pipeline and Gas Journal. 2006. vol. 2, p. 1-4.

BISSEY, L. T. y VILLARREAL, J. F. Natural Gas Pipeline Deposits. En: Mineral Industries Experiment Station. 1954. no. 63. 39 p.

CEZAC, Pierre. *et al.* Elemental Sulphur Deposition in Natural Gas Transmission. En: J. of Supercritical Fluids, 2008. vol. 44, p. 115–122.

GOH, Ngoh Khang y CHIA, Lian Sai. Teaching Phase Diagrams of Sulphur and Phosphorus. En: Teaching and Learning. 1980. vol. 4, no. 1, p. 18-25.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. En: Ind. Eng. Chem. 1934. vol. 26, no. 8, p. 851-855.

HERNANDEZ, Sandra M., *et al.* Perspectiva de Análisis Tecnológico a los Límites de Especificación de la Calidad del Gas Natural Establecidos en la Regulación Colombiana. En: MET&FLU, 2010. vol. 02, p. 6-17.

KIMTANTAS, Charles L. y TAYLOR, Martin A. An Effective Solution for Elemental Sulfur Deposition in Natural Gas Systems. Bechtel Hydrocarbon Technology Solutions, Inc. (BHTS)., 2014. 11 p.

KIMTANTAS, Charles L. y TAYLOR, Martin A. Systems and Methods for Removing Elemental Sulfur from a Hydrocarbon Fluid. US 2014/0165831 A1. United States of America, 19 de junio de 2014.

LINDNER, Hubert. A New Cleaning Approach for Black Powder Removal. Pigging Products and Services Association., 2006.

MARRIOTT, R. A. *et al.* Native Elemental Sulfur in Sour Gas: Characterization and Phase Behavior. Alberta Sulphur Research Ltd., 2010.

OPERATIONS TECHNOLOGY DEVELOPMENT. Mitigation Strategy for Sulfur Deposits in Gas Pipelines. Pipe Materials, Repair & Rehabilitation, 2007. vol. 27, p. 49-50.

PACK, D. J., CHESNOY, A. B. y BOSIO, J. Gas Flow Measurement and the Impact of Contaminants in the Gas Stream. International Measurement Confederation, 2013.

PACK, J. David. "Elemental Sulphur" Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. Tesis de Doctorado. Australia: The University of Western Australia. Faculty of Engineering, Computing and Mathematics, 2005. 242 p.

PACK, J. David. Unwanted Sulfur Contamination in Natural Gas. Liquefied Natural Gas Developments, 2007. 4 p.

PACK, J. David. The Mechanisms for the Formation of 'Elemental Sulphur' Gas Pipelines Systems. European Pipeline Research Group – Joint Technical Meeting. Paper 17, 2007. 15 p.

PACK, J. David. Elemental Sulphur Formation in Natural Gas Transmission Pipelines. European Pipeline Research Group – Joint Technical Meeting. Paper 31, 2003. 14 p.

SALAM, K. K. *et al.* Prediction of Hydrate Formation Conditions in Gas Pipelines. En: International Journal of Engineering Sciences. 2013. vol. 2, no. 8, p. 327-331.

SANTOS, Luis Carlos. *et al.* Study of the Operating Conditions on the Deposition of Natural Gas in Pipelines. En: J. Pet. Environ. Biotechnol, 2013. vol. 4, no. 6, p. 4-6.

SERIN, J. P. y CEZAC, P. Modelling of Sulphur Deposition in Natural Gas. En: European Symposium on Computer Aided Process Engineering – 15. 6 p.

SIMONSON, R.M. BLACK POWDER SOLUTIONS [en línea].
www.blackpowdersolutions.com/ [citado en 17 mayo de 2015]

SMART, John. Movement of Black Powder in Pipelines. En: Pigging Industry News. 2009. p. 6-8.

SPE International. PetroWiki. [en línea].
http://petrowiki.org/Hydrate_problems_in_production [citado en 2 mayo de 2015]

TRIFILIEFF, Olivier y WINES, Thomas H. Black Powder Removal from Transmission Pipelines. En: Pipeline Rehabilitation & Maintenance Conference, 2009.

WILKES, Colin. Sulfur Deposition Control Method. US 7,055,395 B2. United States of America, 6 de junio de 2006.