

APROVECHAMIENTO DE LOS GASES ÁCIDOS PARA LA
OBTENCIÓN DE TIOUREA A PARTIR DE DIOXIDO DE
CARBONO Y SULFURO DE HIDRÓGENO EN CIANAMIDA DE
CALCIO.

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología en la Especialidad de
Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

I.Q. Alba Velasco Mejía

RESUMEN

En la actualidad la creciente demanda poblacional y las necesidades de consumo ha orillado a tener una mayor demanda de energía y productos que se originan de los recursos naturales no renovables, como lo es el gas natural, considerada la tercera fuente más importante de energía a nivel mundial, el cual se somete a un tratamiento para su limpieza, porque se encuentra de manera natural con contaminantes o impurezas, como el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, en primera instancia. A partir de estos procesos se obtienen productos como el gas natural comercial (básicamente metano), naftas, gasolinas, gas licuado, etano, propano, butano, azufre. Por otra parte se obtienen los contaminantes, que son altamente tóxicos y representan un peligro ambiental, siendo el CO₂ un contaminante primario causante del efecto invernadero.

Estas son las principales razones por las cuales se buscan alternativas para disminuir esta problemática. En este trabajo se ha estudiado la reacción de estos gases ácidos con la cianamida de calcio para convertirlos a productos estables y con valor agregado. De acuerdo con las reacciones es posible la formación de tiourea. Se estudiaron dos métodos, se analizó el producto en forma líquida cuantitativamente por espectrofotometría ultravioleta visible y cualitativamente como sólido mediante difracción de rayos X. Se estudiaron dos variables que son temperatura y presión, para descubrir el efecto de éstas sobre la solubilidad de los gases. Los niveles de temperatura estudiados fueron 10 y 25°C y presión de 0.5 y 2 Bar.

Se estudió el comportamiento de la reacción de los gases en la solución de cianamida de calcio por separado y de manera simultánea, logrando mejores resultados cuando éstos interactúan de manera paralela en la solución, mostrando ventajas para los estudios posteriores y su aplicabilidad a la industria.

ABSTRACT

Today the growing population demand and the consumer needs has pushed to have a higher demand for energy and products that originate from non-renewable natural resources, such as natural gas, considered the third most important source of energy worldwide, which is subjected to a treatment for cleaning, because naturally contain pollutants or impurities such as carbon dioxide and hydrogen sulfide in first instance. From these processes, commercial products such as natural gas (primarily methane), naphtha, gasoline, liquefied petroleum gas, ethane, propane, butane, sulfur are obtained. Moreover contaminants which are highly toxic and pose an environmental hazard are obtained, being CO₂ primary pollutant causing the greenhouse effect.

Here are the main reasons for seeking alternatives to reduce this problem. In this work we have studied the reaction of these acid gases with calcium cyanamide to convert them into stable, value-added products. According to the reactions is possible the thiourea formation. Two methods were studied, the liquid product was analyzed quantitatively by ultraviolet visible spectrophotometry and the solid was analyzed qualitatively by X-ray diffraction. Two variables that are temperature and pressure, to discover their effect on the solubility of gases were studied. The temperature levels studied were 10 and 25 ° C and pressure of 0.5 and 2 Bar.

The behavior of reactions of the gases in the solution of calcium cyanamide were studied, separately and simultaneously, better results are obtained when they interact parallelly in the solution , showing advantages for later studies and its industrial applicability.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), con el proyecto No. 3073 bajo la dirección del Dr. Federico Castañeda Zaldívar.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A dios por darme la oportunidad de una vida maravillosa y acompañarme siempre en mi camino.

Agradezco infinitamente a mis padres y hermanos que incondicionalmente están en mi vida procurando que sea una persona admirable y ejemplar.

A mis asesores y revisiones de tesis por la participación y aportación para mi desarrollo profesional: Dr. Federico Castañeda Zaldívar, Dr. René Antaño López, Dra. Julieta Torres González, Dr. Víctor Pérez Moreno.

A los profesionistas de CIDETEQ S.C y externos que directa e indirectamente aportaron en la realización de este proyecto, en particular al Dr. José de Jesús Pérez Bueno.

A CONACYT por haberme apoyado con el financiamiento del programa de becas de posgrado.

A las empresas que financiaron el proyecto, SENER y PEMEX ya que con ello es posible adquirir los elementos indispensables para la realización del mismo.

A mi amigos, que son incondicionales están a mi lado, con una plena confianza y lealtad.

A ustedes infinitas gracias por haber compartido su conocimiento y motivación dedico esta tesis que fue realizada con el mejor esfuerzo posible y a toda aquella persona que se interese en conocer del tema, así como generaciones que procuren continuar con la línea de investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	01
JUSTIFICACIÓN	02
OBJETIVOS	03
Objetivo General	03
Objetivos Específicos	03
I. ANTECEDENTES	
1.1 INDUSTRIA DEL PETRÓLEO EN MÉXICO	04
1.1.1 Procesos industriales en los complejos procesadores de gas	04
1.2 GAS NATURAL	07
1.2.1 Gas asociado y no asociado	07
1.2.2 Gases ácidos	08
1.2.2.1 Dióxido de carbono	08
1.2.2.2 Sulfuro de hidrógeno	08
1.2.3 Efecto invernadero	09
1.3 MERCADO DE GAS NATURAL	11
1.3.1 Panorama internacional de gas natural	11
1.3.2 Consumo de gas natural	12
1.3.3 Panorama nacional del mercado de gas natural	12
1.4 IMPACTO AMBIENTAL	12
1.4.1 La industria petrolera y contaminación mundial	12
1.4.2 La industria del petróleo y la contaminación atmosférica en México	14
1.5 CIANAMIDA DE CALCIO	15
1.5.1 Propiedades	16
1.6 TIOUREA	17
1.6.1 Propiedades	17
1.6.2 Aplicaciones de la tiourea	17

II.	MARCO TEÓRICO	
	2.1 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE TIOUREA	19
	2.2 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR ULTRAVIOLETA-VISIBLE	21
	2.2.1 Medida de la transmitancia y de la absorbancia	22
	2.3 CALIBRACIÓN DE LOS MÉTODOS INSTRUMENTALES	23
III.	METODOLOGÍA	
	3.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	24
	3.2 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS ETAPAS SUCESIVAS Y REACCIÓN SIMULTÁNEA	25
	3.2.1 Equipo y materiales	25
	3.2.2 Procedimiento de la reacción de etapas sucesivas	28
	3.2.2.1 Pruebas preliminares	28
	3.2.3 Procedimiento de la reacción simultanea	28
	3.3 IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS CUALITATIVO	29
	3.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO Y CALCULO DE EFICIENCIA DE AMBOS PROCESOS	30
IV.	RESULTADOS	
	4.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	32
	4.1.1 Caracterización de tiourea	32
	4.1.2 Caracterización de cianamida de calcio	33
	4.2 REACCIÓN POR ETAPAS	35
	4.2.1 Resultados de las pruebas preliminares	35
	4.2.2 Reacción por etapas a 0.5 Bar y 25 °C	38
	4.2.3 Reacción por etapas a 0.5 bar y 10 °C	41
	4.2.4 Reacción por etapas a 2 bar y 25 °C	42
	4.2.5 Reacción por etapas a 2 bar y 10 °C	46
	4.3 REACCIÓN SIMULTÁNEA	47
	4.3.1 Reacción simultánea a 0.5 Bar y 25 °C	47

4.3.2	Reacción simultánea a 0.5 Bar y 10 °C	50
4.3.3	Reacción simultánea a 2 Bar y 25 °C	51
4.3.4	Reacción simultánea a 2 Bar y 10 °C	53
CONCLUSIONES		56
PERSPECTIVAS		57
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		58
ANEXOS		60
PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS		60
SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS		60
EQUIPO DE SEGURIDAD PARA TRABAJAR CON GASES		61
CÁLCULOS DE CUANTIFICACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO EN LOS EXPERIMENTOS		61
-	Reacción por etapas	61
-	Reacción simultánea	65
MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS UV-VIS		68
Disolventes		69
Absorción por aniones inorgánicos		69
Compuestos tiocarbonílicos		70
Especies absorbentes que contienen electrones π , σ y n		70
DIFRACCIÓN DE RAYOS X		72
Interpretación de los diagramas de difracción		73
HOJA DE SEGURIDAD DE H ₂ S		75
HOJA DE SEGURIDAD DE CO ₂		81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Composición del gas natural	7
Tabla 3. 1 Condiciones para efectuar la experimentación de ambos procesos.....	27
Figura 4. 5 Espectros ultravioleta visible de la reacción de carbonación a 0.5 Bar, 25°C.	
Tabla 4. 1 Resumen de resultados de los productos y eficiencias obtenidos del proceso 1 reacción por etapas.	55
Tabla 4. 2 Resumen de resultados de los productos y eficiencias obtenidos del proceso 2 reacción simultánea.	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Consumo mundial de energía primaria por tipo de fuente, 2007.....	11
Figura 1.3 Emisiones mundiales de bióxido de carbono por tipo de combustible, 2000-2020 (miles de millones de toneladas por año).	13
Figura 1.4 Producción de gas natural por tipo y porcentaje de gas enviado a la atmósfera.....	15
Figura 3. 1 Diagrama de flujo general.....	24
Figura 3.2 Diagrama de flujo del proceso empleado para la obtención de tiourea a 25° C.....	26
Figura 3. 3 Diagrama de flujo empleado para la obtención de tiourea, reacción a 10 °C.....	27
Figura 3. 4 Espectrofotómetro UV - Visible marca Perkin Elmer.....	29
Figura 3. 5 Difractómetro de Rayos X, marca Bruker AXS, modelo D8 Advance.....	29
Figura 4. 1 Espectros de las mediciones de la curva de calibración de tiourea 99%.	32
Figura 4.2 Curva de calibración de tiourea 0.0558 M al 99%.....	33
Figura 4.3 Espectros de las mediciones de la curva de calibración de cianamida de calcio.....	34
Figura 4. 4 Curva de estabilidad de la cianamida de calcio, a concentración constante.....	34
Figura 4. 5 Espectros ultravioleta visible de la reacción de carbonación a 0.5 Bar, 25°C.....	36
Figura 4. 6 Difractograma de la reacción de carbonación, a 0.5 Bar y 25 °C.	36
Figura 4. 7 Espectros ultravioleta visible de la reacción de sulfurización posterior a 25°C.....	37

Figura 4.8 Difractograma de la reacción por etapas, sulfurización post-carbonación a 0.5 Bar y 25°C....	37
Figura 4. 9 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas a 0.5 Bar y 25 °C.....	39
Figura 4. 10 Difractograma de la reacción por etapas, sulfurizacion a 0.5 Bar y 25°C.	40
Figura 4. 11 Difractograma de la reacción por etapas, carbonación a 0.5 Bar y 25°C.....	40
Figura 4. 12 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas a 0.5 Bar y 10 °C.....	41
Figura 4. 13 Difractograma de la reacción por etapas a 0.5 bar y 10 °C.....	42
Figura 4.14 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas, sulfurización a 2 Bar y 25°C.....	43
Figura 4. 15 Difractograma de la reacción por etapas, sulfurización a 2 Bar y 25 °C.	44
Figura 4. 16 Difractograma de la reacción por etapas, carbonación a 2 Bar y 25 °C.	45
Figura 4. 17 Difractograma de la muestra de reacción 10 min CO ₂ , posterior a sulfurización.....	45
Figura 4. 18 Identificación y cuantificación de compuestos de la reacción por etapas a 2 bar y 25°C mediante análisis TOPAS.....	46
Figura 4.19 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas a 2 Bar y 10 °C.....	46
Figura 4.20 Difractograma de la reacción por etapas a 2 bar y 10 °C.....	47
Figura 4.21 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 0.5 Bar y 25 °C.....	48
Figura 4. 22 Difractograma de la reacción simultánea a 0.5 Bar y 25°C.....	49
Figura 4.23 Identificación y cuantificación de compuestos de la reacción simultánea 0.5bar y 25°C mediante TOPAS.....	49
Figura 4.24 Identificación y cuantificación de compuestos de la reacción simultánea a 0.5 bar y 25°C mediante TOPAS.....	50
Figura 4.25 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 0.5 Bar y 10°C.....	51
Figura 4.26 Difractograma de la reacción simultánea 0.5 Bar y 10°C.....	52
Figura 4.27 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 2 Bar y 25°C.....	53
Figura 4.28 Difractograma de la reacción simultánea a 2 Bar y 25°C.....	53
Figura 4.29 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 2 Bar y 10°C.....	54
Figura 4.30 Difractograma de la reacción simultánea a 2 Bar y 10°C.....	55

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El gas natural constituye la tercera fuente de energía después del petróleo y el carbón. Su empleo presenta ventajas económicas y ecológicas, acorde a las políticas de sustentabilidad actuales que se orientan al empleo de combustibles limpios y eficientes.

Este gas se extrae de los pozos productores que se encuentran en el subsuelo, en los complejos procesadores de gas, se compone de hidrocarburos como el etano, metano, propano, butano entre otros en menor proporción, encontrándose el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno, el gas natural se somete a un proceso conocido como endulzamiento de gas amargo, el cual consiste en la remoción de los contaminantes, H_2S (ácido sulfhídrico) y CO_2 (dióxido de carbono) de una corriente recibida de los pozos. Este proceso consiste en la absorción selectiva de estos contaminantes mediante una solución acuosa a base de alcanolaminas. El gas condensado sin contaminantes es llamado gas dulce, el gas dulce es enviado a un proceso criogénico de recuperación de licuables, del cual se obtiene el gas seco que es conocido como el gas natural comercial y se distribuye en el mercado.

Se obtiene entonces, una corriente compuesta por H_2S y CO_2 , la cual se llama gas ácido, subproducto empleado en el proceso para la recuperación de azufre, el cual es altamente contaminante. El gran problema con el que la industria se encuentra es por una parte las emisiones de CO_2 a la atmósfera y el otro es la toxicidad del H_2S . El CO_2 es liberado a la atmósfera como resultado de la combustión de hidrocarburos fósiles, como el petróleo, gas natural y carbón. El enorme consumo de estos combustibles fósiles ha incrementado la cantidad de CO_2 a razón mayor de 1 ppm por año.

El gas natural es una mezcla gaseosa que se extrae asociada con el petróleo o de los yacimientos que son únicamente de gas. Sus componentes principales en orden decreciente de cantidad son el metano, etano, propano, butanos, pentanos y hexanos.

El objetivo del proyecto es aprovechar los gases ácidos provenientes del proceso de endulzamiento de gas natural para reutilizarlo y convertirlos en un producto con un mayor valor comercial, obtenido de un proceso amigable con el ambiente.

JUSTIFICACIÓN

JUSTIFICACIÓN

Los compuestos de azufre (sulfuro de hidrógeno H_2S , mercaptanos y el dióxido de carbono CO_2), son llamados gases ácidos porque reaccionan con el agua y forman los ácidos sulfhídrico y carbónico, provocan un gran daño al ambiente, son los responsables de la corrosión en equipos y gaseoductos y pueden disminuir el valor comercial del gas. Por estas razones se realizan tratamientos al gas natural, para eliminar estos gases ácidos.

Actualmente el ácido sulfhídrico se envía a las plantas de azufre y mediante un proceso Claus y Superclaus se obtiene azufre, el cual posee un valor comercial bajo en el mercado y su almacenamiento representa un problema ambiental. El dióxido de carbono es un gas contaminante atmosférico primario, causante del efecto invernadero.

En los últimos años se han ido incrementando las emisiones a la atmosfera de manera considerable, debido a la demanda de los servicios aunado al crecimiento poblacional, provocando afectaciones ambientales, de salud y económicas; por ello es necesario proponer alternativas que permitan convertir este CO_2 en productos estables y que representen un valor en el mercado y que éstos no contribuyan al deterioro ambiental. La consecuencia del aumento en las concentraciones atmosféricas de gases de invernadero se traduce en un incremento en la temperatura del planeta a causa de una mayor absorción de radiación infrarroja, originándose así el fenómeno del cambio climático.

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el proceso de obtención de tiourea empleando dos métodos que involucran respectivamente, la reacción por etapas sucesivas y simultáneamente de gases ácidos (CO_2 y H_2S) provenientes del proceso de endulzamiento de gas amargo en una solución de cianamida de calcio.

Objetivos Específicos

1. Evaluar el efecto de la temperatura y la presión en ambos procesos de reacción de gases ácidos en la solución de cianamida de calcio.
2. Realizar el proceso de reacción simultánea y por etapas sucesivas de ambos gases en la solución de cianamida de calcio para evaluar su eficiencia.
3. Esbozar el mecanismo de reacción de ambos procesos para la obtención de tiourea a partir de la reacción de sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono en una solución de cianamida de calcio.

CAPÍTULO I.
ANTECEDENTES

La necesidad del uso de combustibles más limpios y eficientes nace como respuesta a la creciente importancia de las políticas de sustentabilidad generalizada a nivel mundial, en México, durante la década de los noventa se desarrolla un mercado interno de gas natural, es así como se comenzó a fomentar el uso de este combustible y la preocupación por las mejoras en la eficiencia de las plantas de ciclo combinado para la generación de electricidad.

1.1 INDUSTRIA DEL PETRÓLEO EN MÉXICO

Tras la reforma a la industria de gas natural en 1995, México incursionó en procesos regulatorios que permitieron impulsar esta industria mediante inversión complementaria de particulares en el transporte, distribución y almacenamiento de este energético. A su vez, Pemex desarrolló importantes reservas de gas natural no asociado en el norte del país. Con ello, dejó de ser un combustible de uso marginal para convertirse en un insumo energético esencial de la economía moderna del país. El gas natural penetró en todos los sectores productivos y de consumo de manera directa o indirecta, convirtiéndose en el combustible predilecto que podía hacer compatible el progreso económico e industrial con la preservación del medio ambiente.

En los últimos años el mercado internacional de gas natural se ha caracterizado por un mayor uso en los sectores de consumo, resultado de los beneficios ecológicos que ofrece respecto a otros combustibles, lo que lo ha llevado a convertirse en la tercer fuente de energía primaria más importante.

Nuestro país no ha sido ajeno al desarrollo de esta industria, cuya evolución histórica lo respalda, además de que el posible desarrollo futuro hace prever que seguirá siendo un combustible importante en la matriz energética de México. (SENER, 2008).

1.1.1 Procesos industriales en los complejos procesadores de gas

Los complejos procesadores de gas del país son de importancia relevante debido a que en ellos se llevan a cabo una serie de procesos complejos mediante el cual manejan y procesan algunos recursos naturales que se encuentran en nuestra vida diaria.

Endulzamiento de gas

El proceso de endulzamiento de gas consiste en remover los contaminantes, H₂S (ácido sulfhídrico) y CO₂ (dióxido de carbono), del gas húmedo amargo recibido de los pozos productores. Este proceso consiste en la absorción selectiva de los contaminantes, mediante una solución acuosa, a base de una formulación de amina, la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su continua utilización. (PEMEX PGPB, s.f.)

Endulzamiento de líquidos

El proceso de endulzamiento de condensado amargo consiste en remover los contaminantes, H₂S y CO₂, de una corriente líquida de condensado amargo recibido de los pozos productores. Este proceso consiste en la absorción selectiva de los contaminantes, mediante una solución acuosa a base de una formulación de amina, la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su continua utilización. El condensado sin contaminantes se denomina condensado dulce, el cual es un producto principal que sirve para la carga de las fraccionadoras. Adicionalmente se obtiene una corriente compuesta por el H₂S y CO₂, la cual se llama gas ácido, subproducto que sirve para la carga en el proceso de recuperación de azufre. (PEMEX PGPB, s.f.)

Recuperación de azufre

Los gases ácidos (H₂S y CO₂) provenientes del proceso de endulzamiento de gas, es enviado a un reactor catalítico, el cual es una cámara de combustión, y posteriormente se envía a dos reactores catalíticos, donde finalmente se logra la conversión del sulfuro de hidrógeno en azufre elemental, el cual se almacena, transporta y entrega en estado líquido. (PEMEX PGPB, s.f.).

Criogénico

El proceso criogénico recibe gas dulce húmedo de las plantas endulzadoras de gas y en algunos casos directamente de los campos productores, el cual entra a una sección de deshidratado, donde se remueve el agua casi en su totalidad, posteriormente es enfriado por corrientes frías del proceso y por un sistema de refrigeración mecánica externo.

Mediante el enfriamiento y la alta presión del gas es posible la condensación de los hidrocarburos pesados (etano, propano, butano, etc.), los cuales son separados y enviados a rectificación en la torre desmetanizadora.

El gas obtenido en la separación pasa a un turbo-expansor, donde se provoca una diferencial de presión (expansión) súbita, enfriando aún más esta corriente, la cual se alimenta en la parte superior de la torre desmetanizadora.

El producto principal de esta planta es el gas residual (gas natural, básicamente metano, listo para su comercialización), el cual es inyectado al sistema nacional de Ductos para su distribución y, en algunos lugares, se usa como bombeo neumático. No menos importante es el producto denominado licuado del gas natural, el cual es una corriente en estado líquido constituida por hidrocarburos licuables, esta corriente constituye la carga de las plantas fraccionadoras. (PEMEX PGPB, s.f.)

Absorción

La absorción de licuables se realiza en trenes absorbentes, utilizando un aceite absorbente de elevado peso molecular, el cual después de la sección de absorción donde se obtiene el gas natural, pasa a un reabsorbedor donde se produce gas combustible por la parte superior y el aceite con los líquidos absorbidos por la parte inferior, posteriormente pasan a una sección de vaporización y finalmente a la sección de destilación donde se separan los hidrocarburos ligeros obteniéndose al final una corriente líquida de etano más pesados, similar a la de las plantas criogénicas, la cual pasa a la sección de fraccionamiento. Uno de los productos principales de esta planta es gas natural seco (gas natural, básicamente metano, listo para su comercialización) el cual es inyectado al Sistema Nacional de Ductos para su distribución. (PEMEX PGPB, s.f.)

1.2 GAS NATURAL

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos simples compuesta principalmente de metano y otros hidrocarburos más pesados; como el etano, propano, butano. Además, puede contener trazas de nitrógeno, bióxido de carbono, ácido sulfhídrico y agua.

Es una mezcla gaseosa que se extrae asociada con el petróleo o de los yacimientos que son únicamente de gas. Sus componentes principales en orden decreciente de cantidad son el metano, etano, propano, butanos, pentanos y hexanos. Cuando se extrae de los pozos, generalmente contiene ácido sulfhídrico, mercaptanos, bióxido de carbono y vapor de agua como impurezas. Las impurezas se eliminan en las plantas de tratamiento de gas, mediante el uso de solventes o absorbentes. Para poderse comprimir y transportar a grandes distancias es conveniente separar los componentes más pesados, como el hexano, pentano, butanos y propano y en ocasiones el etano, dando lugar estos últimos a las gasolinas naturales o a los líquidos del gas natural, para lo cual se utilizan los procesos criogénicos (SENER, 2012).

La siguiente tabla muestra la composición típica del gas antes del proceso de refinación.

TABLA 1.1 COMPOSICIÓN DEL GAS NATURAL

Componente	Fórmula	Gas no asociado (%)	Gas asociado (%)
Metano	CH ₄	95-98	60-80
Etano	C ₂ H ₆	1-3	10-20
Propano	C ₃ H ₈	0.5-1	5-12
Butano	C ₄ H ₁₀	0.2-0.5	2-5
Pentano	C ₅ H ₁₂	0.2-0.5	1-3
Dióxido de carbono	CO ₂	0-8	0-8
Nitrógeno	N ₂	0-5	0-5
Ácido sulfhídrico	H ₂ S	0-5	0-5
Otros	A, He, Ne, Xe	Trazas	Trazas

Fuente: (UNAM)

1.2.1 Gas asociado y no asociado

El gas asociado es el que se encuentra en contacto y/o disuelto en el aceite crudo del yacimiento; el gas no asociado se encuentra en yacimientos que no contienen aceite crudo a las condiciones de presión y temperatura originales. (SENER, 2012)

1.2.2 Gases ácidos

Gas que contiene cantidades apreciables de ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y agua. Se obtiene del tratamiento del gas amargo húmedo con bases fácilmente regenerables como son la mono y dietanolamina (MEA y DEA) que son utilizadas frecuentemente para este propósito. (SENER, 2012).

1.2.2.1 Dióxido de carbono

El anhídrido carbónico o dióxido de carbono es un gas resultante de la combinación de dos cuerpos simples: el carbono y el oxígeno. Se produce por la combustión del carbón o los hidrocarburos, la fermentación de los líquidos y la respiración de los humanos y de los animales. Presente en proporción débil en la atmósfera, se asimila por las plantas, que por su parte devuelven oxígeno. El CO₂ es un gas de olor ligeramente picante, incoloro y más pesado que el aire. No es esencial para la vida. Solidifica a temperatura de -78,5°C, formando nieve carbónica. En solución acuosa el gas crea el ácido carbónico, muy inestable para ser aislado de forma sencilla. (AIR LIQUIDE 2013, s.f.)

1.2.2.2 Sulfuro de hidrógeno

El sulfuro de hidrógeno es un gas incoloro, inflamable, con olor a huevo podrido, de sabor dulce y perceptible a concentraciones de 0.002 mg/l. Sin embargo, en concentraciones mayores de 500 ppm afecta la capacidad de percepción del nervio olfativo y con ello, impide su detección a través de este sentido, haciéndolo más peligroso. Se encuentra en los gases provenientes de volcanes, manantiales sulfurosos y agua estancada. Este gas es más denso que el aire y arde en él con flama azul pálida

Es soluble en agua, sin embargo estas disoluciones no son estables pues absorben oxígeno, con lo que se forma azufre elemental y las disoluciones se enturbian. Esto puede prevenirse con el uso de disoluciones 50/50 (V/V) de glicerol y agua, retardándose, de esta manera, la formación de azufre.

Es muy tóxico por lo que una exposición prolongada a este gas puede generar efectos adversos a la salud. Es considerado tan tóxico como el HCN, sin embargo su olor tan desagradable permite que sea percibido a muy bajas concentraciones. El sulfuro de hidrógeno anhidro es poco corrosivo de acero al carbón, aluminio, Inconel, Stellite y aceros inoxidable 304 y 316. Sin embargo los aceros duros si están altamente tensionados, se vuelven frágiles por la acción de este producto, lo cual puede evitarse con cubiertas, por ejemplo de teflón.

Por otra parte, a temperaturas elevadas puede producirse sulfuración de metales, lo cual, en algunos casos, puede ser una pequeña ayuda contra ataques posteriores (pavonado). El producto húmedo es muy corrosivo del acero al carbón y, si los aceros se encuentran muy tensionados, hay corrosión y ruptura. También corroe al cobre y latón. El H₂S, recuperado como subproducto de algún proceso, se utiliza en la producción de azufre elemental por medio del proceso Claus o en la generación de ácido sulfúrico.

Se usa en la fabricación de otros productos químicos como sulfuros inorgánicos (sulfuro y bisulfuro de sodio principalmente), utilizados en la industria de colorantes, hules, pesticidas, aditivos para plásticos, peletería y fármacos. También en síntesis orgánica tiene aplicación, pues se utiliza en la obtención de mercaptanos. En metalurgia, se utiliza para separar cobre y níquel y en la industria nuclear, se utiliza en la generación de agua pesada. (UNAM).

1.2.3 Efecto invernadero

El clima y la temperatura media de la superficie de la Tierra dependen del balance entre la energía solar que recibe el planeta y la energía (radiación infrarroja) que éste emite. La atmósfera que lo envuelve está constituida de manera natural por nitrógeno, oxígeno y argón, principalmente, pero también tiene otros gases en más bajas concentraciones como son dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua, ozono (O₃), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O), que se conocen como “gases de efecto invernadero”.

La capa más baja de la atmósfera, conocida como troposfera, contiene vapor de agua y otros gases que son responsables de la temperatura del planeta y consecuentemente de crear condiciones aptas para la vida.

A excepción de los clorofluorocarbonos (CFC), los gases anteriormente mencionados existen de manera natural y representan menos del 1% de la atmósfera y atrapan parte del calor (radiación infrarroja o de onda larga) que emite la superficie de la Tierra al absorber la energía solar (que representa aproximadamente un 70%) que la calienta. Esta retención es lo que se conoce como "efecto invernadero", un proceso esencial dentro del sistema climático. En ausencia de estos gases, la temperatura promedio del planeta sería de -18°C en lugar de 15°C , como ocurre en situación normal.

De esta manera, al aumentar la concentración de los gases de efecto invernadero, menor es la cantidad de radiación infrarroja que el planeta emite libremente al espacio exterior, provocando que se incremente la cantidad de calor atrapado en la atmósfera, dando origen a que se eleve la temperatura superficial del planeta.

De acuerdo con el tercer informe de evaluación del Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC), se pronostica que la temperatura superficial global promedio aumente de 1.4 a 5.8°C entre 1990 y 2100. Este calentamiento será adicional a los 0.6°C de aumento ocurrido desde 1861.

Las concentraciones de CO_2 y de N_2O se han incrementado a causa de la quema de combustibles fósiles y de la deforestación. Se emiten del orden de 6000 millones de toneladas de carbono por año (una tonelada de carbono equivale a 3.666 toneladas de CO_2), de las cuales alrededor de 3000 millones permanecen y se acumulan en la atmósfera.

1.3 MERCADO DE GAS NATURAL

1.3.1 Panorama internacional de gas natural

El gas natural constituye la tercera fuente de energía, después del petróleo y el carbón. Su empleo presenta ventajas económicas y ecológicas, acorde a las políticas de sustentabilidad actuales que se orientan al empleo de combustibles limpios y eficientes. Como resultado, el consumo de gas natural en el mundo creció 2.7% en promedio anual entre 1997 y 2007, abasteciendo 23.8% del consumo mundial de energía primaria.

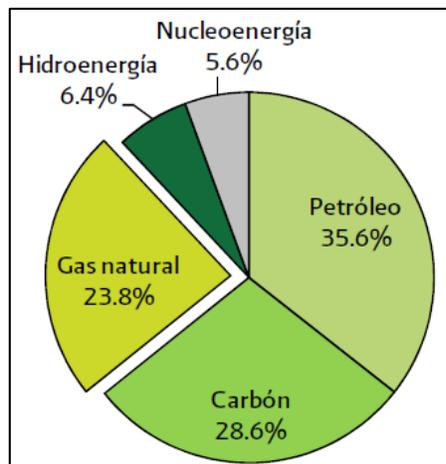


Figura 1.1 Consumo mundial de energía primaria por tipo de fuente, 2007.

Fuente: (SENER, 2008)

En el escenario internacional, Petróleos Mexicanos (PEMEX) continúa colocado en una posición destacada, y así lo han reconocido publicaciones especializadas en materia energética de prestigio. De acuerdo con *Energy Intelligence Group*, Pemex permaneció como la catorceava empresa productora de gas seco en el mundo durante 2006, en comparación con otras grandes corporaciones petroleras de distintos países. Mantener esta posición en la producción de gas refleja la importancia que el desarrollo del combustible ha adquirido en Pemex durante los últimos años.

1.3.2 Consumo de gas natural

El consumo de gas natural en el periodo de 1997-2007 fue distribuido en varios sectores, sector eléctrico tanto público (CFE, LFC y PIE's) y privado (autogeneración y exportación), sector industrial, petrolero, residencial y servicios, autotransporte y consumo regional.

1.3.3 Panorama nacional del mercado de gas natural

A lo largo de la última década, la creciente utilización del gas natural continuó en ascenso. Durante 2007, el consumo de gas natural creció 6.8% respecto al año anterior, para alcanzar un promedio de 6,975 mmpcd. Si bien, el crecimiento de la actividad económica nacional de 2007 fue más bajo que en 2006, el comportamiento del precio de gas natural respecto a otros combustibles durante el año, favoreció el crecimiento considerable de la demanda del hidrocarburo dentro del mercado interno.

1.4 IMPACTO AMBIENTAL

1.4.1 La industria petrolera y contaminación mundial

En la próxima década, cualquier acción para disminuir las emisiones de los gases de efecto invernadero podría afectar el uso de energía primaria alrededor del mundo y alterar el nivel y la composición de emisiones de bióxido de carbono (CO₂) según la fuente de energía. Sin duda, el CO₂ es uno de los gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera que causan mayor preocupación en el mundo.

Las emisiones de CO₂ son resultado principalmente de la utilización de un combustible fósil para obtener energía, y esto ha generado un gran debate respecto al cambio climático. De acuerdo con el DOE, las emisiones de bióxido de carbono del mundo en 2007, provenientes de combustibles fósiles, fueron de 29.3 miles de millones de toneladas (mmmta) y aumentarán a 37.0 mmmta en 2020.

Pese a que el carbón no es el combustible fósil más demandado, se estima que a partir de 2005 las emisiones de CO₂ de éste superaron a las del petróleo y sus derivados. Para 2007 las

emisiones de cada combustible se estimaron en: carbón 12.0 mmta, petróleo y sus derivados 11.3 mmta, y gas natural 6.0 mmta.

Si bien se considera al gas natural benévolo con sus emisiones respecto al petróleo y el carbón, existe la expectativa hacia 2020 de que participe con 24.1% del consumo de energía primaria, y que eso signifique 20.9% de las emisiones de CO₂, mientras que el carbón cubrirá 28.2% de la energía primaria y sus emisiones del gas efecto invernadero representarán 43.0%.

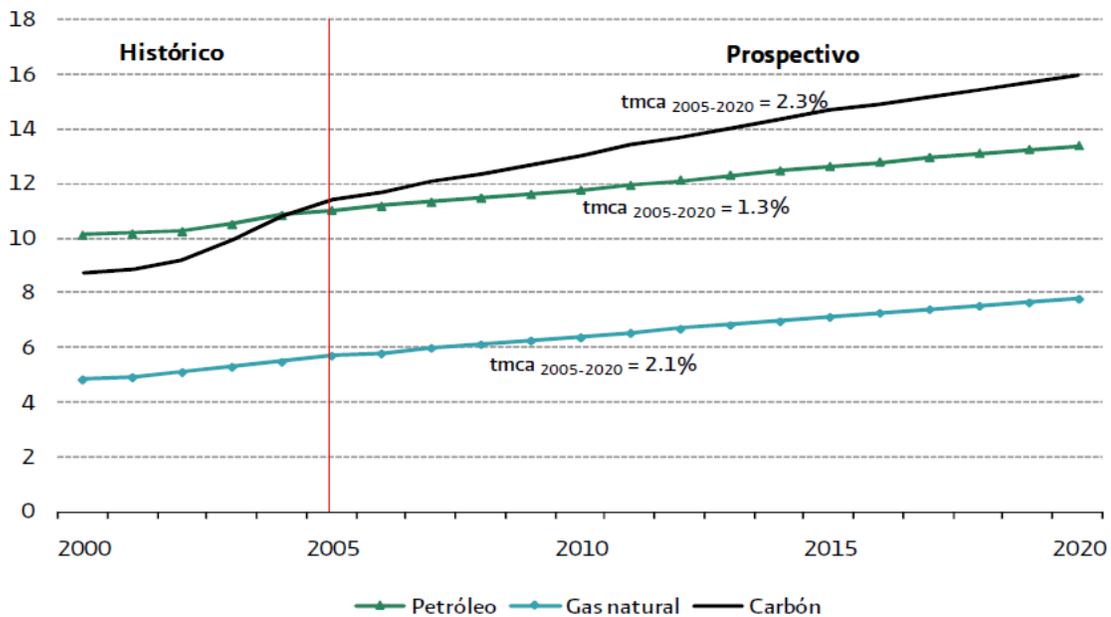


Figura 1.2 Emisiones mundiales de bióxido de carbono por tipo de combustible, 2000-2020 (miles de millones de toneladas por año).

Fuente: (SENER, 2008)

Cabe señalar que el estimado de las emisiones de CO₂ no sólo incluye el consumo de gas en usos finales, sino también el gas quemado y venteado en campos. Los registros actualizados por el DOE a septiembre de 2008, estiman que durante 2006 se emitieron 5,911.8 millones de toneladas métricas de CO₂ (mmt) a partir del gas natural.

Trece países que emitieron arriba de 100 mmt de CO₂ durante 2006, representan 65.1% del total mundial, en el cual Estados Unidos es el principal emisor con 1,187 mmt de CO₂ seguido de

Rusia con 889 mmt de CO₂, mientras el registro de México lo coloca en el lugar 11, con un total de emisiones de gases efecto invernadero de 129 mmt.

Si bien las emisiones de los usos finales del gas natural serán difíciles de controlar conforme aumente el consumo mundial por el hidrocarburo, se buscan alternativas para disminuir la cantidad de gas quemado y venteado en campos productores. El Banco Mundial está promoviendo en diferentes países programas específicos con las mejores prácticas para reducir la cantidad de gas quemado. Así, desde agosto de 2002, se fundó una asociación público-privada llamada *Global Gas Flaring Reduction (GGFR)* promovida por el Banco Mundial y el Gobierno de Noruega, con representantes de gobiernos productores de petróleo, compañías estatales y compañías petroleras internacionales.

1.4.2 La industria del petróleo y la contaminación atmosférica en México

Extracción de gas natural

Durante 2007, la producción de gas natural alcanzó 6,058 millones de pies cúbicos diarios, con una variación positiva de 13.1% respecto al año previo, del cual 56.9% fue asociado y la diferencia no asociado. Enmarcado en la tendencia ascendente en la producción de gas natural que permitió alcanzar una serie de máximos sucesivos a lo largo del año, el 27 de octubre de 2007 se obtuvo el máximo histórico para un día con un volumen de 6,611 mmpcd.

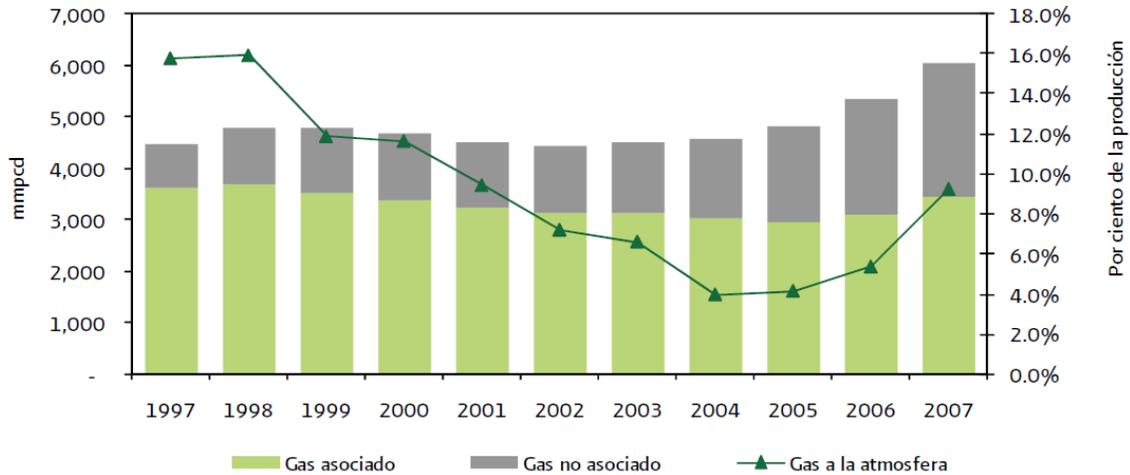


Figura 1.3 Producción de gas natural por tipo y porcentaje de gas enviado a la atmósfera¹, 1997-2007.

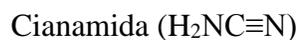
¹ Incluye la quema y el gas natural ventado a la atmósfera en campos.

Fuente: (SENER, 2008)

La cantidad de gas enviado a la atmósfera fue de 560 millones de pies cúbicos diarios, volumen casi al doble respecto al año anterior, lo que generó un porcentaje de aprovechamiento de 90.8% respecto a la producción de 2007. Lo anterior se atribuye a problemas operativos y al mantenimiento de los equipos de compresión en plataformas, al incremento en el contenido de nitrógeno en la producción de la región marina noreste, a las libranzas realizadas en la línea de Atasta a Ciudad Pemex-Nuevo Pemex y a la contingencia ocasionada por explosiones en dos gasoductos de PGPB (SENER, 2008).

1.5 CIANAMIDA DE CALCIO

En Norteamérica, la cianamida de calcio no es muy usada como fertilizante, se ha limitado su uso en especial en aplicaciones de agricultura para defoliante, fungicidas, herbicidas y como destrucción de mala hierba. La industria primaria lo usa como un reactivo químico intermediario para la manufactura de la ciamida de calcio, solución cianamida hidrógeno, y dicianamida. La cianamida de calcio también se usa para adicionar nitrógeno al acero (Kirk & Othmer, 2001).



(Ec. 1- 1)

1.5.1 Propiedades

La cianamida es un ácido débil con una muy alta solubilidad en agua. Ésta es completamente soluble a 43 °C, y tiene una solubilidad mínima (eutéctica) a -15°C. Éste es altamente soluble en solventes orgánicos polares, como son los alcoholes bajos, ésteres, y cetonas, y menos solubles en solventes no polares.

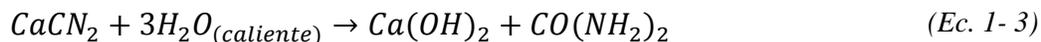
La cianamida cálcica es un compuesto sintético que se encuentra disponible en el mercado en gránulos que contienen 44% de cianamida cálcica generando 19,5% de nitrógeno. Se incorpora en la tierra en donde actúa como fertilizante, fungicida y herbicida. Libera cianamida de hidrógeno cuando entra en contacto con el agua. Las condiciones acídicas pueden acelerar esta condición. La cianamida de hidrógeno es un sólido con una presión de vapor alta. Sus propiedades tóxicas son totalmente diferentes a las del cianuro y no se degrada a cianuro (EPA, 1999).

Algunas reacciones que se llevan a cabo en la interacción del agua con cianamida de calcio son: (Engager National Hazard, 2010).

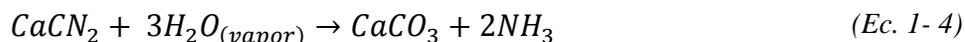
Disuelto en agua fría, se hidroliza formando una sal ácida soluble e hidróxido de calcio,



Mientras que en agua caliente se descompone la cianamida cálcica formando urea e hidróxido de calcio,



Y la acción de vapor de agua a 110-115°C provoca la liberación de amoníaco y la formación de carbonato de calcio.



Por otro lado a temperaturas por encima de 400 °C, la cianamida de calcio se oxida fácilmente con el aire.



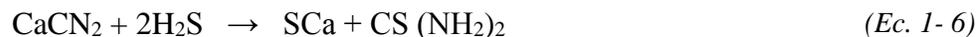
1.6 TIOUREA

La tiourea es un sólido de punto de fusión de 180 °C que por la presencia del azufre tiene algunas propiedades distintas a las de la urea. Es una base menos débil.

La tiourea, al igual que la urea, forma compuestos de inclusión, pero el diámetro del hueco central del prisma cristalino es mayor y la selectividad para separar cadenas lineales es menor.

1.6.1 Propiedades

La tiourea es un fungicida potente pero, por el poder cancerígeno de sus residuos, no se puede usar para la protección de frutos ni en aplicaciones agrícolas; se utiliza para fabricar tipos especiales de resinas ureatiourea-formol y se obtiene a partir de la cianamida cálcica (Primo Yúfera, 1995).



La tiourea (CS(NH₂)₂) es un compuesto organosulfurado, de apariencia blanco o incoloro a gris, que cristaliza en estructura bipiramidal. Soluble en agua y etanol (Primo Yúfera, 1995).

1.6.2 Aplicaciones de tiourea

La tiourea es utilizada ampliamente en la extracción de minerales (oro y plata), refinamiento de metales (cobre), como agente auxiliar en la producción de papel, para la producción de dióxido de Tiourea, producción y modificación de textiles, para elaboración de medicamentos en la industria farmacéutica, como auxiliar en las plataformas de petróleo, isomeración catalítica, modificación de resinas y como compuestos intermedios en la producción de algunos compuestos químicos (Mertschenk & Beck, 1995).

También se utiliza en fotografía, como agente fijador y removedor de manchas en los negativos; En manufactura de resinas, aminoresinas y de aceleradores para la vulcanización, Como reactivo para iones de bismuto y selenito. Fungicidas, herbicidas e insecticidas.

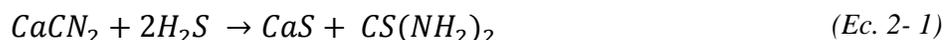
Debido a la creciente utilización de este compuesto y sus derivados, aumenta la importancia de producirlo a través de compuestos que son dañinos para la salud y que actualmente representan un enorme problema ecológico, logrando además un beneficio económico. Se presenta así la necesidad de convertir el CO₂ capturado directamente mediante procesos químicos, en productos estables, como la tiourea.

CAPÍTULO II.
MARCO TEÓRICO

2.1 PROCESOS DE OBTENCIÓN DE TIOUREA

Se han desarrollado algunas investigaciones para la obtención de tiourea, los cuales se basan en diferentes mecanismos, los métodos empleados se mencionan a continuación:

Reacción de cianamida de calcio y sulfuro de hidrógeno (Primo Yúfera, 1995).



Como producto se forma sulfuro de calcio y tiourea. Otros autores indican que de la misma reacción se obtiene hidrosulfuro de calcio y tiourea, como sigue:

Existen otros métodos que se mencionan según (Srinivasa, 2003) en los que se puede producir tiourea, los cuales son:

- a) Por isomerización de sulfocianuro de amonio en condiciones de fundido.
- b) Cianamida de calcio y sulfuro de amonio
- c) Cianamida de calcio y hidrosulfuro de calcio
- d) Cianamida de calcio y sulfuro de hidrógeno y la conversión subsecuente por el método c).

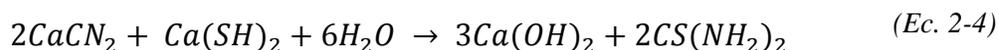
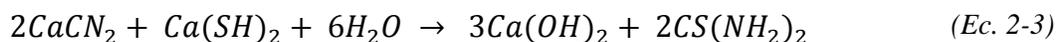
Los métodos mencionados anteriormente son descritos brevemente a continuación:

- a) La isomerización del sulfocianuro de amonio implica la fusión del tiocianato de amonio y mantener niveles de temperatura de 140-170° y disolviendo la tiocarbamida



- b) La preparación para la reacción entre cianamida de calcio y sulfuro de amonio implica la adición de la solución de éste último a 25-80° C. y soplando el amonio, o en presencia de una sal de amonio tal como carbonato, sulfato u oxalato.

- c) El método de hidrosulfuro de calcio implica la adición de cianamida a una solución de hidrosulfuro de calcio en tal caso la temperatura es controlada alrededor de 79-80°C. la reacción es:



Se aísla el producto formado de la reacción por filtración, concentración a temperatura debajo de 98°C, la filtración para remover sales de calcio y cristalización.

- d) El método usado para la reacción entre cianamida de calcio y sulfuro de hidrógeno consiste en el paso de una corriente de sulfuro de hidrógeno en una suspensión de cianamida de calcio con agitación y evitando el ascenso en la temperatura. La reacción es:



El $Ca(SH)_2$ se convierte en tiourea por adición posterior de cianamida de calcio de acuerdo a la siguiente reacción:

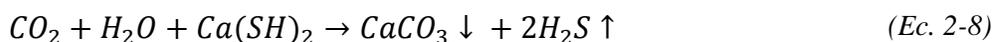


En la patente No. 6657082B2US (Srinivasa, 2003) los autores desarrollaron un proceso para la obtención de tiourea usando cianamida de calcio, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

El proceso de la invención comprende el paso de una mezcla de dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno en una suspensión formada por adición de una carga de cianamida de calcio en agua usando agitación constante, manteniendo el pH alcalino a una temperatura de 80 °C, se detiene la adición de sulfuro de hidrógeno y continúa el paso lento de dióxido de carbono y adición de una parte remanente de la carga de cianamida de calcio. Así mismo reteniendo la reacción de materia para completar las reacciones secundarias para formar el producto por un periodo de 2-5 horas.

Para efectuar la descomposición de $\text{Ca}(\text{SH})_2$ se continua la adición del dióxido de carbono por un periodo de 1.6 a 6 horas, posteriormente se separa la solución de tiourea, tratando la solución con carbón activado, removiendo el carbón por métodos convencionales, se separa el producto formado por métodos convencionales y secando a una temperatura entre 50-70°C para obtener el producto.

En las siguientes reacciones se involucra la participación del dióxido de carbono, cuando éste interactúa, se forma tiourea y como subproducto carbonato de calcio y sulfuro de hidrógeno, se muestra en las ecuaciones 2-7 y 2-8 (Krulik, 1996).



Algunas consideraciones del uso de estos métodos son:

1. El proceso se lleva a cabo en un reactor multifásico gas-liquido-sólido
2. Las condiciones de la reacción son más convenientes para la formación de iones SH^- los cuales son esenciales para la formación de tiourea.
3. Se manejó temperatura entre 56 y 80 °C.
4. Para la descomposición del $\text{Ca}(\text{SH})_2$ se incrementó el burbujeo de dióxido de carbono de un periodo de 1.6 a 6 horas.

2.2 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR ULTRAVIOLETA-VISIBLE

El efecto de la radiación electromagnética ultravioleta visible sobre la materia son transiciones electrónicas entre los orbitales y moleculares. Cuando la radiación incide sobre una sustancia, solo un átomo o conjunto de átomos son capaces de absorber la radiación; los cuales se denominan cromóforos.

Éste método se usa para la determinación cuantitativa de las especies presentes en el producto resultante de los procesos de la reacción. Se basa en la medida de la transmitancia o absorbancia de disoluciones. La concentración de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia. Se representa mediante la ecuación 3-10, la cual es una representación matemática de la ley de Beer.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (\text{Ec. 2-9})$$

donde:

<i>Potencia</i>	<i>Energía (ergios) de la radiación que incide en el detector, por cm² y por radiante P, P₀</i>
<i>A</i>	<i>Absorbancia</i>
<i>T</i>	<i>Transmitancia</i>
<i>b</i>	<i>Camino óptico de la radiación</i>
<i>ε</i>	<i>Absortividad molar o coeficiente de extinción molar</i>
<i>c</i>	<i>concentración</i>

2.2.1 Medida de la transmitancia y de la absorbancia

El uso del espectrofotómetro Ultravioleta Visible nos proporciona las medidas de la absorbancia o la radiación absorbida a una longitud de onda específica comparándola con soluciones estándar de concentración conocida con la finalidad de calcular las concentraciones obtenidas del producto, siguiendo el principio de la ley de Bouguer-Lambert-Beer, que establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, finalmente calcular las cantidades del producto obtenido en los procesos.

Esta técnica tiene ventajas respecto a otras ya que muchas especies son inactivas en el visible, lo cual no interfiere en la medición, tiene buena exactitud y precisión con errores relativos del 1 al 3%, además de la facilidad de su uso.

2.3 CALIBRACIÓN DE LOS MÉTODOS INSTRUMENTALES

Los métodos instrumentales requieren una calibración, proceso que relaciona la señal analítica medida con la concentración del analito. Uno de los métodos más utilizados en calibración son las curvas de calibración.

Al usar el espectrofotómetro UV-Visible se requiere hacer curvas de calibración, en el espectrofotómetro se introducen varias disoluciones que contienen concentraciones conocidas de analito y se registra la señal instrumental. Se emplea un blanco o referencia, el blanco contiene todos los componentes de la muestra original menos el analito. Los datos obtenidos se representan para obtener una gráfica de la señal corregida del instrumento frente a la concentración del analito. Se debe tener cuidado en la exactitud de la concentración de los patrones

CAPÍTULO III.
METODOLOGÍA

En esta sección se describe el procedimiento que se siguió para realizar esta investigación, las técnicas empleadas para la caracterización e identificación cualitativa y cuantitativa del producto obtenido, así mismo se representa de manera general la forma de obtener las eficiencias que se logran en ambos métodos, considerando las variables propuestas.

Como se explica en la Figura 3.1 se inició realizando una caracterización de los compuestos, tanto reactivos como productos a obtener, esto con la finalidad de seleccionar las técnicas que nos arrojen mejores resultados, posteriormente se continúa con la experimentación del proceso 1 reacción por etapas sucesivas y proceso 2 reacción simultánea, con base a esto se calculan las eficiencias que es la respuesta de interés y que nos proyecta el comportamiento y lo que ocurre en la reacción o en el proceso.

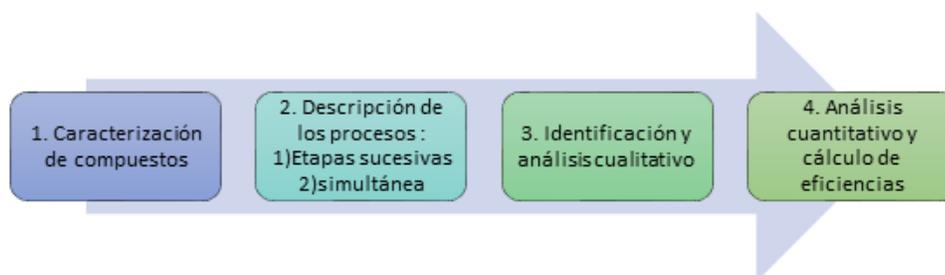


Figura 3. 1 Diagrama de flujo general

3.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS

Como primer punto se caracterizaron los reactivos y productos mediante diferentes técnicas, para seleccionar la adecuada y que nos arroje un resultado preciso y útil de nuestra experimentación. Se realizaron análisis de cianamida de calcio (CaCN_2) marca Alfa Aesar y tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 99% marca ACROSS en el espectrofotómetro ultravioleta-visible, espectrómetro infrarrojo (IR) y RAMAN, y difractor de rayos X. Se preparó una solución patrón de tiourea, se pesó 0.04247 g de tiourea para preparar 10 ml de solución 0.0558 M, se hicieron diluciones en la celda de cuarzo de 1 cm para correr el barrido de la muestra, se tomó como referencia agua ultrapura, y se hizo el barrido de ondas de 200-900 nm en el espectrómetro UV-Visible.

De manera similar se preparó una solución patrón de cianamida de calcio, se pesó 0.0112 g de cianamida de calcio para preparar 10 ml de solución 0.01398 M, se hicieron diluciones en la celda de cuarzo de 1 cm para correr el barrido de la muestra, se tomó como referencia agua ultrapura, y se hizo el barrido de ondas de 200-900 nm en el espectrómetro UV-Visible.

Para la identificación cualitativa del producto obtenido se analiza una muestra de tiourea en el difractor de rayos X. Se colocó 0.05 g de tiourea sobre un portaobjetos y se midió en el difractor de rayos X con una velocidad de barrido de 3 seg/paso, incremento de 0.04 grados/paso, rendija de apertura 0.6, voltaje 40 kV, rango 1.5- 90° 2θ, radiación CuKα1, longitud de onda 1.5406 Å.

El producto obtenido de las reacciones experimentadas se encuentra en estado líquido, éste contiene varios compuestos formados, entre éstos el de mayor importancia la tiourea y otros subproductos e impurezas, por lo cual se caracterizaron los posibles productos formados en el espectrómetro infrarrojo y RAMAN, finalmente se decidió usar difracción de rayos X para la identificación cualitativa.

3.2 DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS ETAPAS SUCESIVAS Y REACCIÓN SIMULTÁNEA

3.2.1 Equipo y Materiales

La experimentación se realiza de acuerdo al diagrama de flujo de proceso de la Figura 3.2 y Figura 3.3. Se dispone de dos tanques de gas ácido, uno corresponde a dióxido de carbono y otro a sulfuro de hidrógeno, cada tanque cilíndrico cuenta con manómetros diferenciales y válvulas reguladoras de presión, la línea conduce el gas hacia los flujómetros y posteriormente con ayuda de un dispersor de gas, el gas es conducido al reactor semicontinuo con capacidad de un litro y con agitación.

En la Figura 3.3, se muestra el diagrama del proceso llevado a cabo a 10 °C, el cual cuenta con una columna de vidrio con capacidad de un litro con recirculación, a la cual se le conecta un recirculador y una bomba peristáltica para efectuar la reacción con la temperatura controlada y flujo continuo de líquido.

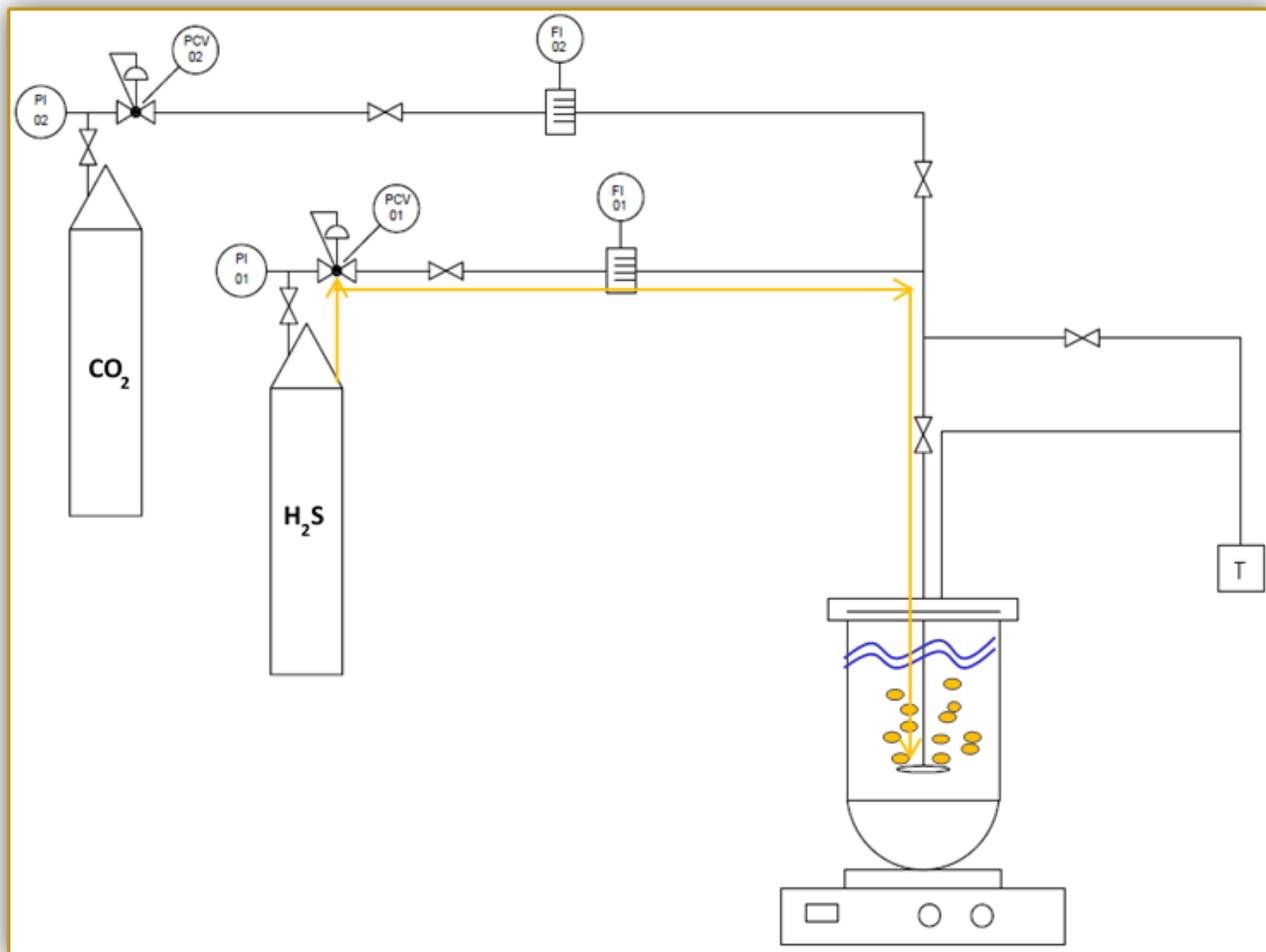


Figura 3.2 Diagrama de flujo del proceso empleado para la obtención de tiourea.

1. Parrilla de agitación
2. Reactor semicontinuo
3. Dispersor de gas

PCV = Válvula reguladora de presión
 PI = Indicador de presión
 FI = Medidor de flujo
 T = Trampa de gases
 TE = Recirculador enfriador

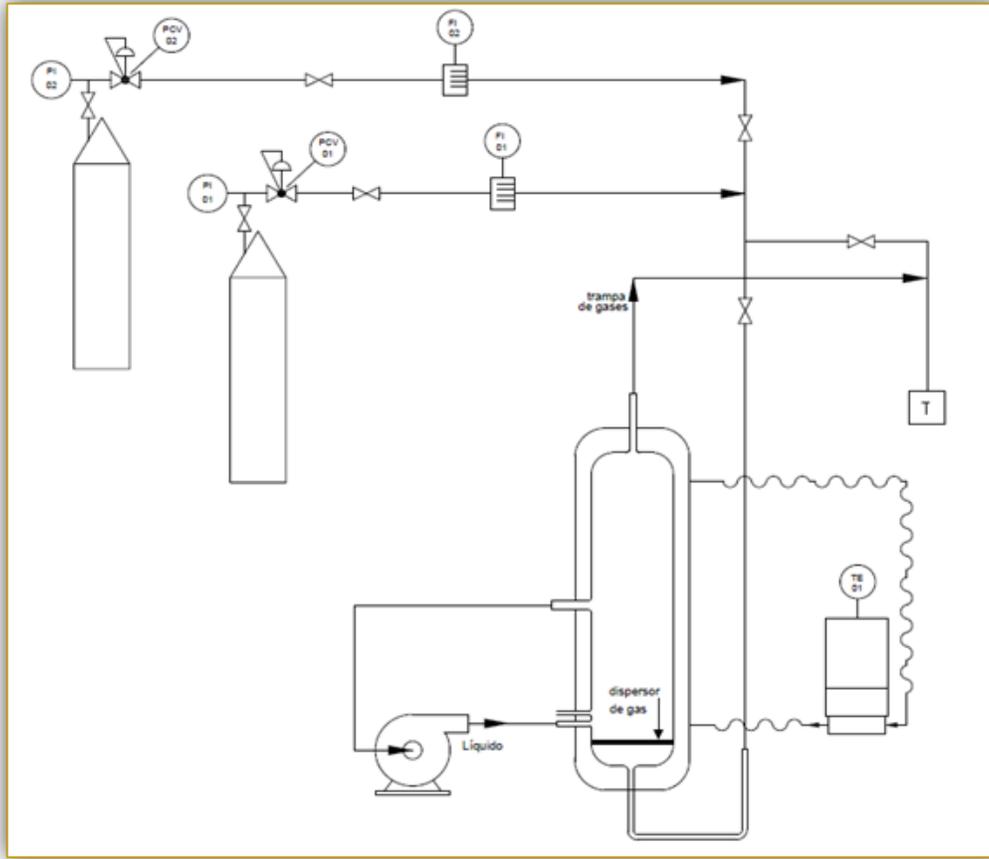


Figura 3.3 Diagrama de flujo empleando para la obtención de tiourea, reacción a 10°C

En la Tabla 3. 1 se presentan las variables que fueron empleadas en ambos procesos. Cabe señalar que a temperatura ambiente se emplea un reactor semicontinuo y para temperatura a 10°C se emplea una columna de dispersión de gas

PROCESO 1 REACCIÓN POR ETAPAS SUCESIVAS		
Variables	Rango	
Temperatura (°C)	10	25
Presión (Bar)	0.5	2

PROCESO 2 REACCIÓN SIMULTÁNEA		
Variables	Rango	
Temperatura (°C)	10	25
Presión (Bar)	0.5	2

Tabla 3.1 Condiciones para efectuar la experimentación de ambos procesos.

3.2.2 Procedimiento de la reacción de etapas sucesivas

3.2.2.1 Pruebas preliminares

Se probó un primer método de etapas sucesivas, en el cual la primera etapa es la carbonación, que consiste en adicionar dióxido de carbono a la solución de cianamida de calcio a razón de 2 ml/min; el reactor se mantiene con agitación constante, a temperatura ambiente de 25°C y 0.5 Bar de presión, se toman muestras por intervalos de 10 minutos, posteriormente se detiene el paso de CO₂ y se efectúa la sulfurización, es decir se adiciona sulfuro de hidrógeno a la primera reacción; esto con la finalidad de ver los resultados y deducir si a partir de ésta reacción es posible partir para la formación de tiourea.

En el siguiente método de etapas sucesivas, la primera etapa es la sulfurización, en la cual se adiciona sulfuro de hidrógeno a razón de 2 ml/min al reactor que contiene una solución de cianamida de calcio por medio de un dispersor de gas se distribuye en el reactor semicontinuo (tipo batch) continuamente agitado, posteriormente se detiene el paso de H₂S y a continuación se adiciona CO₂ al reactor conteniendo la misma solución esta segunda etapa es llamada carbonación, la adición de ambos gases con un flujo de 2 ml/min.

3.2.3 Procedimiento de la reacción simultánea

La reacción simultánea consiste en la reacción simultánea de ambos gases, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono de la cianamida de calcio, los gases interactúan simultáneamente a razón de 2 ml/min, el reactor se mantiene en agitación constante y se tomaron muestras por intervalos de 10 minutos para analizarlas en un espectrofotómetro UV-Vis y en el difractor de Rayos X, esto se realizó con los experimentos a temperatura ambiente (25°C). Para la siguiente serie de experimentos a temperatura de 10 °C, se empleó una columna de absorción de gas, el diagrama se puede apreciar en la Figura 3. 3, la columna cuenta con un dispersor de gas en la parte inferior, donde se introducen los gases, la solución de cianamida de calcio se recircula mediante el uso de una bomba peristáltica, la columna de vidrio cuenta con un recirculador que mantiene la solución a la temperatura deseada, además incluye una salida para la trampa de gases que no reaccionan.

Para las reacciones se considera un 10 % de exceso de cianamida de calcio de acuerdo con las relaciones estequiométricas.

Los materiales para la experimentación se lavaron con HCl al 10 % y con Dextran, los materiales para el análisis en UV Visible fueron lavados con metanol para eliminar impurezas y evitar contaminación en las mediciones.

3.3 IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS CUALITATIVO

Para calcular las eficiencias de obtención de la tiourea se emplea la técnica de espectrofotometría ultravioleta visible, en la cual se usa el espectrofotómetro UV-Visible Perkin Elmer Figura 3. 4 y el difractor de Rayos X. como se muestran en la Figura 3. 5; Error! No se encuentra el origen de la referencia..



Tabla 3.4 Espectrofotómetro UV - Visible marca Perkin Elmer.



Tabla 3.5 Difractor de Rayos X, marca Bruker AXS, modelo D8 Advance.

Las muestras se analizaron en el difractor de rayos X, se colocan 0.5 ml de muestra líquida sobre un portaobjetos, dejándola en un desecador durante 48 horas para eliminar el exceso de líquido, posteriormente poder analizar el polvo, esta muestra se somete a medición en el equipo, con las características siguientes: velocidad de barrido de 3 seg/paso, incremento de 0.04 grados/paso, rendija de apertura 0.6, voltaje 40 kV, rango 1.5- 90° 2 θ , radiación CuK α 1, longitud de onda 1.5406 Å.

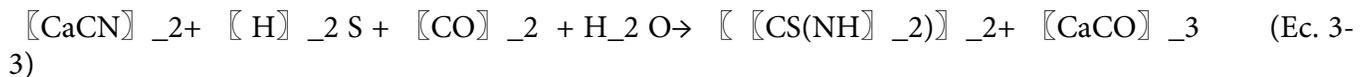
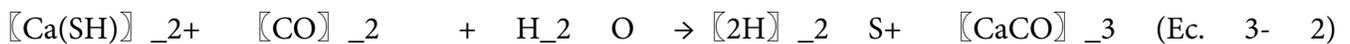
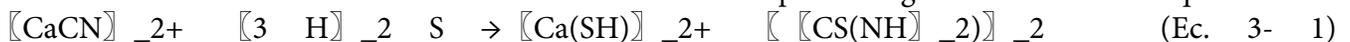
3.4 ANÁLISIS CUANTITATIVO Y CÁLCULO DE EFICIENCIA DE AMBOS PROCESOS

Se tomaron de 2 a 3 ml de muestra de la columna y el reactor por intervalos de 10 minutos en un tubo de ensayo, para analizarlos en el espectrómetro UV-visible.

Se realizó la curva de calibración de tiourea, con la finalidad de calcular la concentración de tiourea a partir de la relación existente entre la absorbancia de una concentración dada, siguiendo el principio de la ley de Bouguer-Lambert-Beer, se hicieron diluciones y se midió con el espectrofotómetro UV-visible; una vez teniendo la curva de calibración se procede a hacer las mediciones de las muestras, colocando 2.5 ml de muestra en una celda de cuarzo, cuando la concentración de tiourea es mayor, es decir, cuando la señal rebasa las 2.5 unidades de absorbancia, se procede a hacer diluciones, dependiendo de la concentración que el equipo pueda detectar.

Para calcular las eficiencias se efectúan los respectivos cálculos de acuerdo a los procesos de reacción simultánea y por etapas de los gases, de acuerdo con las relaciones estequiométricas, y siguiendo las fórmulas abajo mostradas se obtiene la masa de tiourea que se produce teóricamente; los cálculos se muestran a continuación.

Para efectuar los cálculos de la reacción simultánea se emplea la siguiente relación estequiométrica.



uando la reacción que se ha llevado a cabo es por etapas, se siguen las siguientes ecuaciones para obtener los datos de eficiencias.

Sulfurización



CAPÍTULO IV.
RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS

De acuerdo con la caracterización realizada para establecer las técnicas de identificación cualitativa del producto obtenido, se decide emplear difracción de Rayos X; así mismo para la identificación cuantitativa se emplea un espectrofotómetro UV-Visible.

4.1.1 Caracterización de tiourea

Se realizó la caracterización de tiourea al 99% marca ACROS, empleando el espectrofotómetro ultravioleta visible, en donde se determina que este compuesto absorbe en la región ultravioleta. Se preparó una solución patrón de tiourea, se pesaron 0.04247 g de tiourea para preparar 10 ml de solución 0.0558 M, se hicieron diluciones en la celda de cuarzo de 1 cm para el barrido de la muestra, la curva de calibración se muestra en la Figura 4. 1 Espectros de las mediciones de la curva de calibración de tiourea 99%.

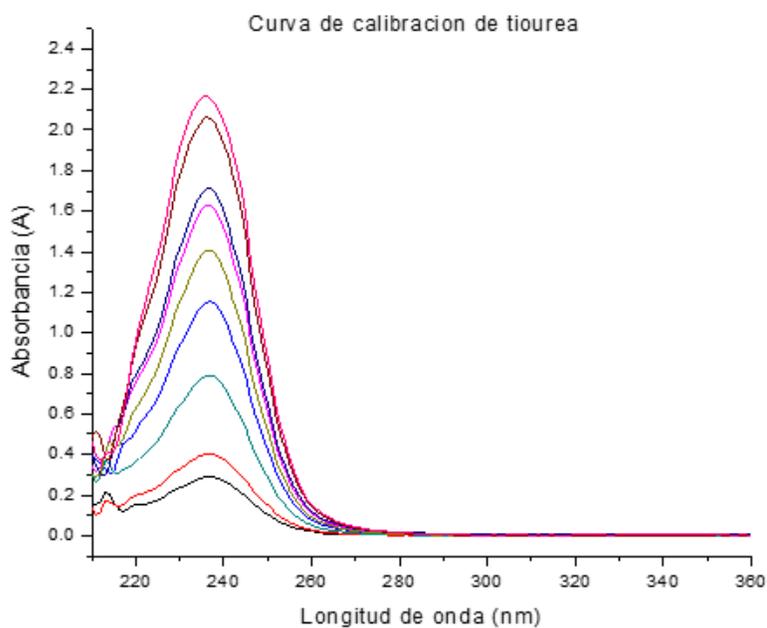


Figura 4.1 Espectros de las mediciones de la curva de calibración de tiourea 99%

De acuerdo con la ley de Bouguer-Lambert-Beer es posible determinar la concentración de un compuesto con la medida de la absorbancia, ya que ésta se relaciona con la concentración, así, teniendo los valores de concentraciones de la curva de calibración, se calculan las concentraciones de cada una de las muestras obtenidas durante la experimentación.

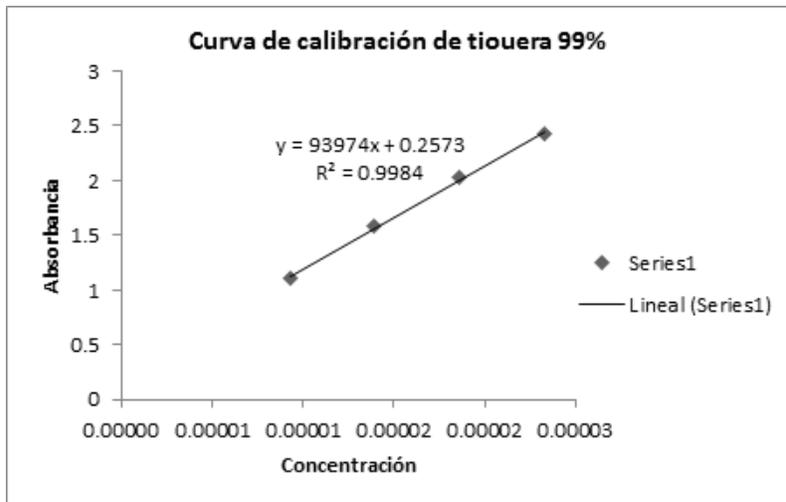


Figura 4.2 Curva de calibración de tiourea 0.0558 M al 99 %

4.1.2 Caracterización de cianamida de calcio

Se realiza un barrido de la longitud de onda del compuesto puro con diluciones para verificar que el pico de absorción observado con el espectrómetro pertenece a la CaCN₂. Así, como se aprecia en la Figura 4.3, en la cual se puede observar que existe un desplazamiento batocrómico, es decir, un desplazamiento de la absorción hacia longitudes de onda mayores, este se debe al incremento en las concentraciones, este comportamiento es relevante para el objetivo ya que se podría interpretar como una degradación del compuesto.

Para comprobar que no existe degradación del compuesto se analizó la estabilidad del compuesto, se midió la CaCN₂ manteniendo las concentraciones constantes, en intervalos cortos de tiempo de uno a 3 minutos y tiempos de 30 minutos, con la finalidad de identificar alguna variación en el compuesto, en el cual no se muestra variaciones. Esto se muestra en la Figura 4.4 Sin embargo, cuando las concentraciones incrementan, el lo cual se deduce que no existe modificación en el compuesto, si no que existe un corrimiento en la longitud de onda que se debe al incremento en la concentración.

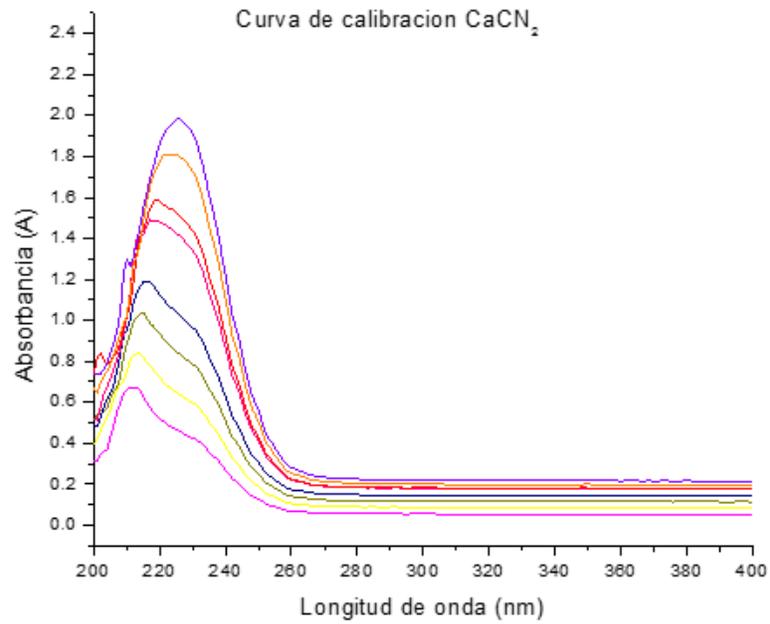


Figura 4.3 Espectros de las mediciones de la curva de calibración de cianamida de calcio.

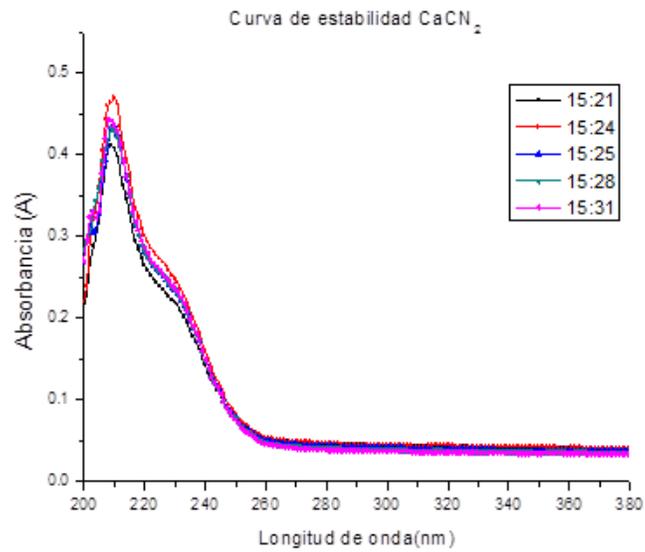


Figura 4.4 Curva de estabilidad de la cianamida de calcio, a concentración constante.

4.2 REACCIÓN POR ETAPAS

La siguiente sección muestra los resultados de la experimentación a 0.5 bar y 2 bar con 10 y 25 °C cada proceso.

4.2.1 Resultados de las pruebas preliminares

De las pruebas preliminares realizadas para conocer los resultados y deducir si es posible la formación de tiourea. Los resultados de la carbonación, en la cual se introduce CO₂ en la solución de cianamida de calcio, de acuerdo con la teoría se producen carbonato de calcio y cianamida como se muestra en la siguiente reacción:



Esta reacción podría ser la pauta para la elaboración de tiourea, sin embargo los productos formados no son favorables para la obtención del producto deseado.

Los espectros arrojados del espectrómetro UV-Visible no muestran resultados de los compuestos formados, como se puede ver en la Figura 4. 5 no hay pico de absorbancia. En el difractograma de la Figura 4. 6 Se muestran los resultados de los compuestos identificados, el carbonato de calcio se comprueba de acuerdo a la teoría (Ec. 4-1,). Se observa otro pico que corresponde a sulfato de calcio y uno más correspondiente a residuos de cianamida de calcio.

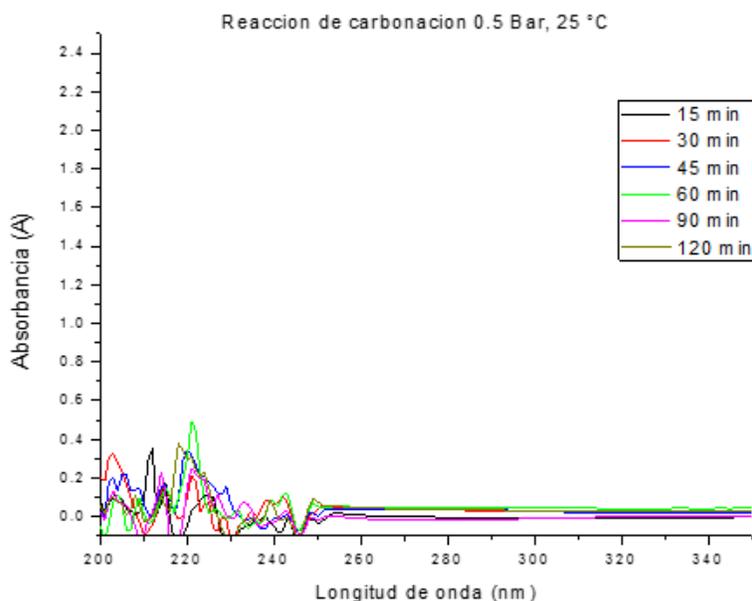


Figura 4.5 Espectros ultravioleta visible de la reacción de carbonación a 0.5 Bar 25° C

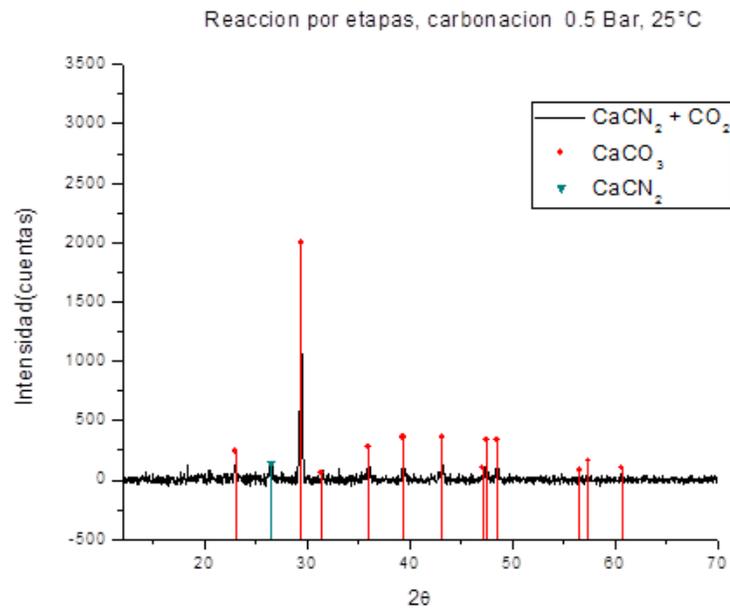


Figura 4.6 Difractograma de la reacción de carbonación a 0.5 Bar y 25°C

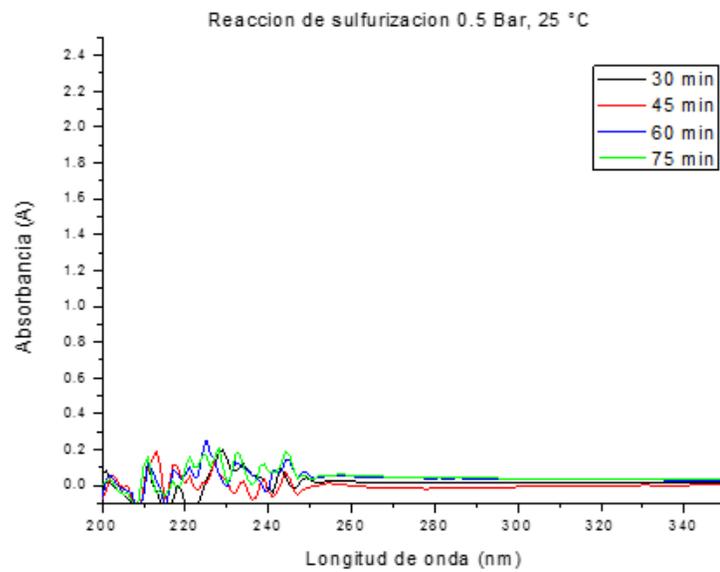


Figura 4.7 Espectros ultravioleta visible de la reacción de sulfurización posterior a carbonación a 0.5 Bar y 25°C

Cuando se realiza la adición de sulfuro de hidrógeno a la reacción anterior, se mantienen los compuestos formados, carbonato de calcio y se observa que el sulfato de calcio se logra en mayor proporción, como se observa en la Figura 4.8.

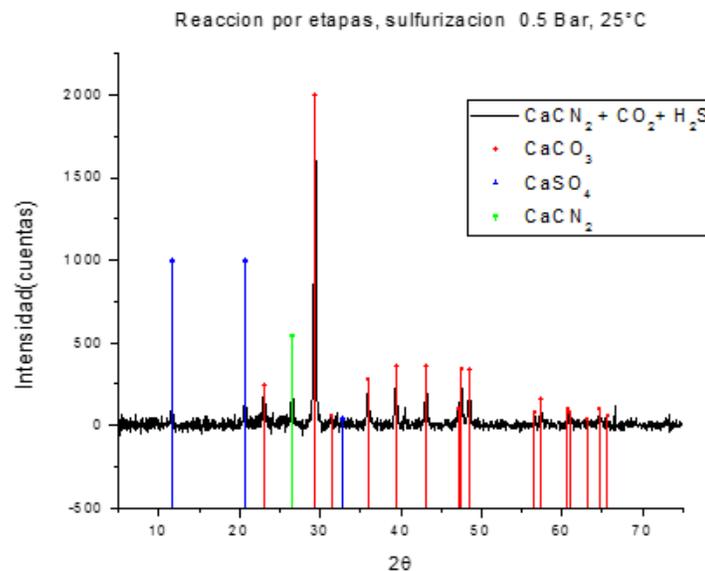
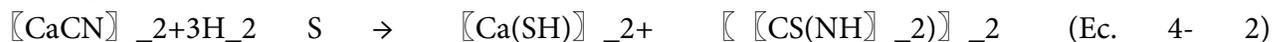


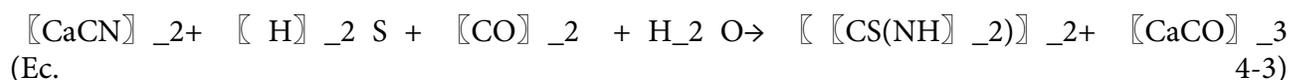
Figura 4.8 Difractograma de la reacción por etapas, sulfurización post-carbonación a 0.5 Bar y 25°C

4.2.2 Reacción por etapas a 0.5 bar y 25 °C

El siguiente ensayo consistió en la adición de H₂S a la solución de CaCN₂, de acuerdo a la teoría se produce tiourea y como producto intermediario hidrosulfuro de calcio, mediante la siguiente reacción:



El producto obtenido fue analizado en el espectrofotómetro UV-Vis, se observa en la Figura 4.9 el incremento de tiourea con respecto al tiempo de reacción. En esta etapa se logra una eficiencia de 23%. Posterior a la sulfurización, se detiene el flujo de sulfuro de hidrógeno y se realiza la carbonación, haciendo pasar el dióxido de carbono en el reactor, la reacción llevada a cabo es la siguiente:



En la Figura 4. 9 se puede observar que se alcanza una producción de tiourea máxima alcanzada en la primera etapa, que es la sulfurización y se mantiene 15 minutos después de introducir el dióxido de carbono, sin embargo ésta cae después de 60 minutos de reacción, debido a la competencia en la formación de otros compuestos, y los productos intermedios que se forman. En la segunda etapa se logra una eficiencia del 19%.

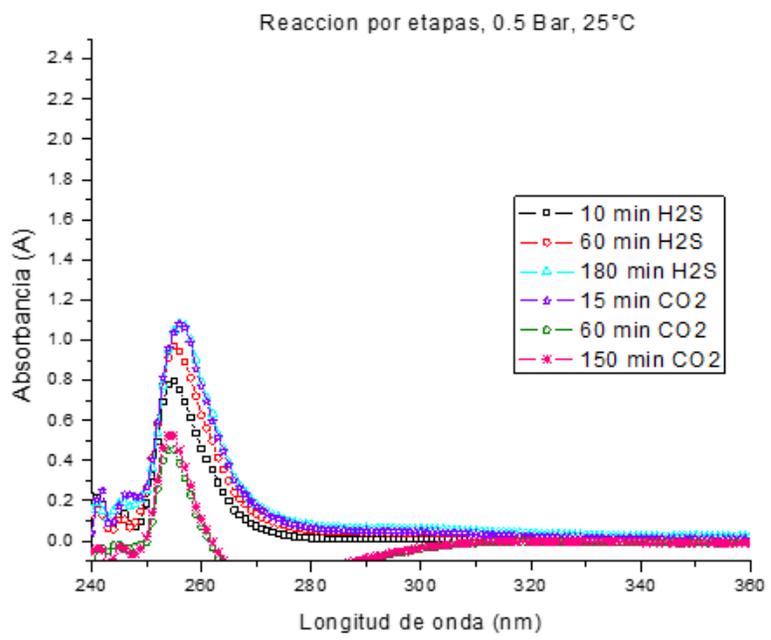


Figura 4.9 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas a 0.5 Bar y 25°C

En la Figura 4. 10. Se muestra el difractograma de la primera etapa de sulfurización, los productos identificados son carbonato de calcio, sulfato de calcio y residuos de cianamida de calcio. De la misma manera en la Figura 4. 11 En la prueba existe CaCO3, CaSO4 y CaCN2, los productos formados no varían en el segundo proceso.

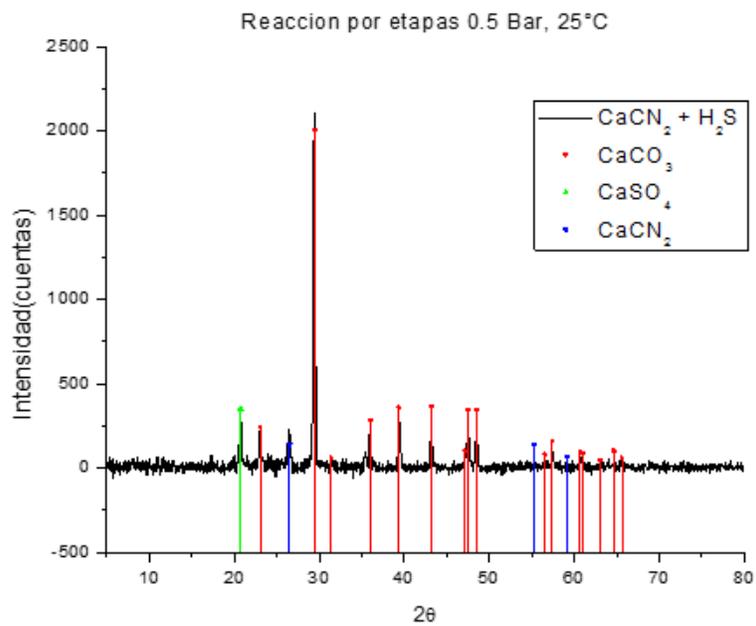


Figura 4.10 Difractograma de la reacción por etapas, sulfurización a 0.5 Bar y 25°C

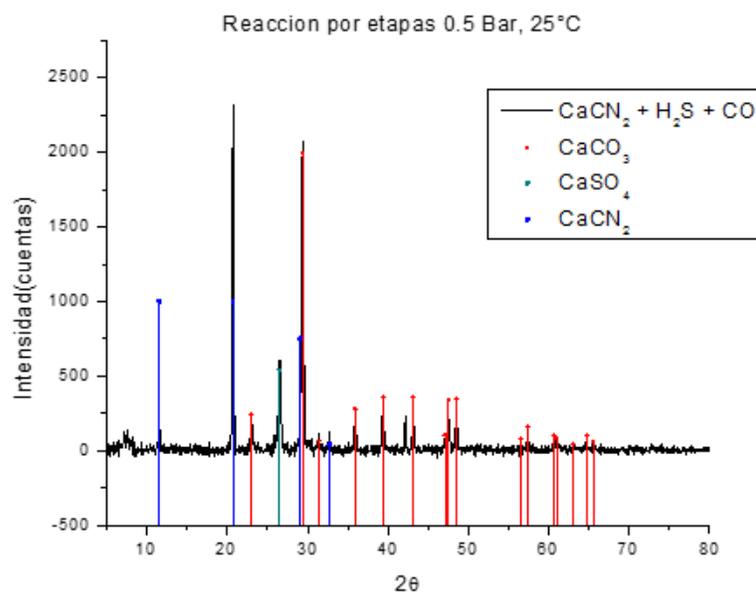


Figura 4.11 Difractograma de la reacción por etapas, carbonación a 0.5 Bar y 25°C

4.2.3 Reacción por etapas a 0.5 bar y 10 °C

En este ensayo en los primeros 10 minutos de sulfurización, se distinguen el pico correspondiente a la cianamida de calcio, que de acuerdo con el barrido efectuado, el pico se observa a la longitud de onda de 212 nm. Después de 20 minutos de reacción el espectro muestra el pico que pertenece a la tiourea, éste se ve más pronunciado a los 30 minutos de reacción, y se obtiene una eficiencia de 2.5%; la cual cae cuando se introduce el dióxido de carbono, la eficiencia disminuye a 1% por la competencia de reactivos y la complejidad de la reacción.

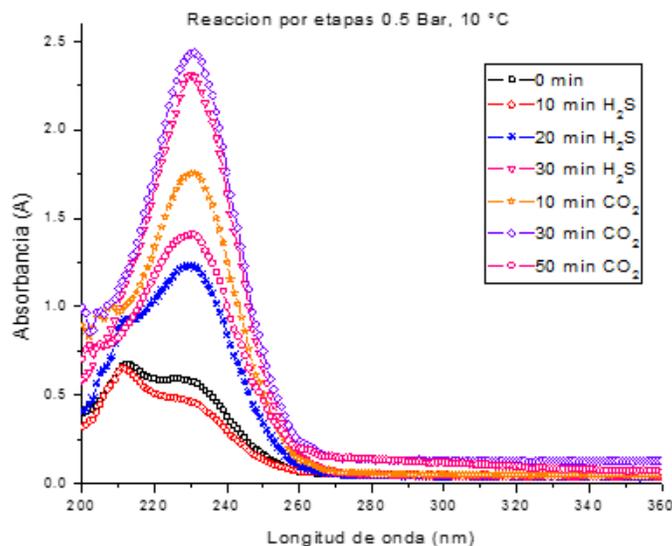


Figura 4.12 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas a 0.5 Bar y 10°C

La Figura 4. 13 Muestra el difractograma de la reacción llevada a cabo por etapas a baja presión y temperatura, identificándose únicamente carbonato de calcio.

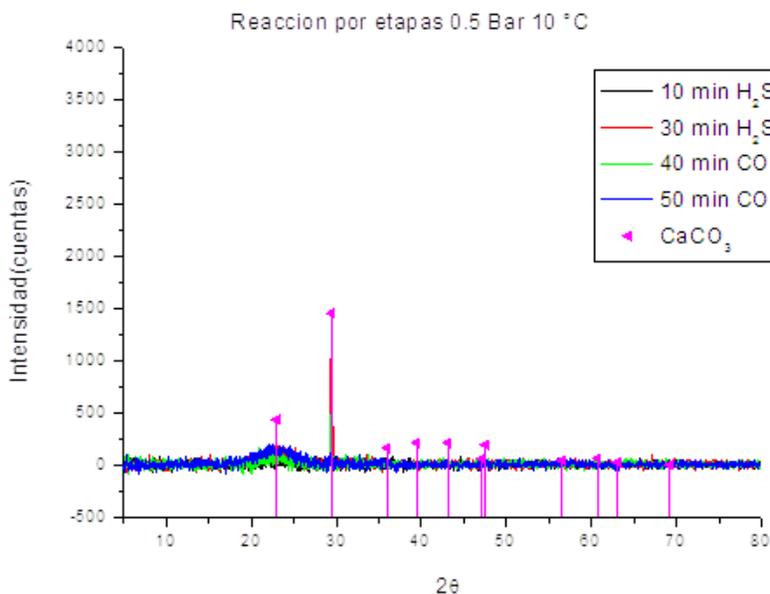


Figura 4.13 Difractograma de la reacción por etapas a 0.5 Bar y 10°C

4.2.4 Reacción por etapas a 2 Bar y 25 °C

Al realizar la experimentación por etapas a esta temperatura y presión se aprecia que a tiempo cero existe un pico perteneciente a la cianamida de calcio. En la primera etapa en la cual se adiciona H₂S al reactor se observa el pico de formación de tiourea, la eficiencia es de 2%. Sin embargo, después de reaccionar el CO₂ en la misma solución se observa una disminución en la eficiencia de producción de tiourea, que es menor al 1%. El espectro de las muestras se representa en la figura 4.14

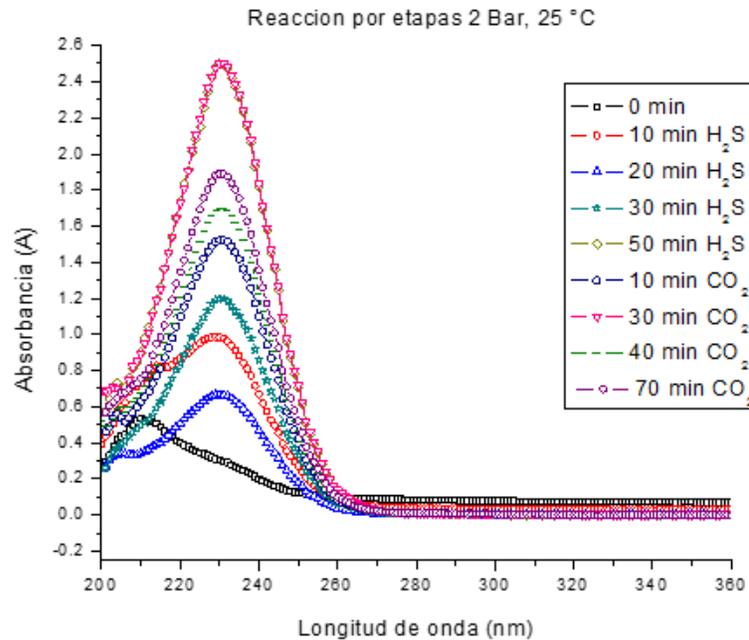


Figura 4.14 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas, sulfurización a 2 Bar y 25°C

En la primera etapa se forma carbonato de calcio y sulfato de calcio, en mayor proporción el CaCO₃ durante los primeros 10 minutos de reacción, a los 30 minutos la intensidad del pico correspondiente a CaCO₃ disminuye, como se aprecia en la Figura 4. 15

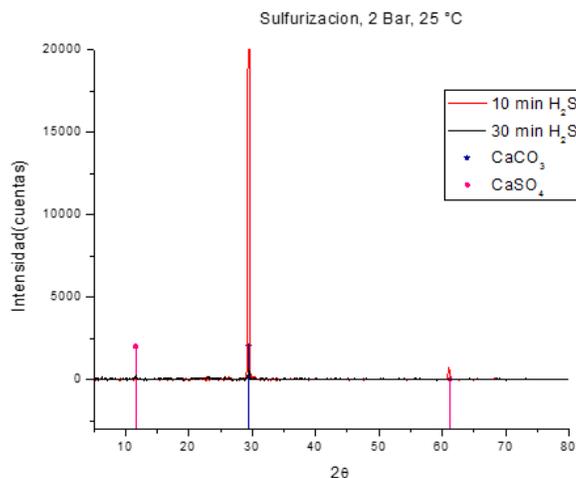


Figura 4.15 Difractograma de la reacción por etapas, sulfurización a 2 Bar y 25°C.

En la segunda etapa se observan picos que se atribuyen al CaSO_4 y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, durante todo el proceso de la adición de CO_2 , sin embargo, a los 10 minutos de la carbonación el difractograma muestra un comportamiento extraño debido a la complejidad e inestabilidad de la reacción, esto se observa en la Figura 4.16. Se realizó un análisis cuantitativo con el software TOPAS Versión 4.2 Bruker AXS, de la muestra de 10 minutos de reacción de CO_2 posterior a la sulfurización, en la cual se muestra que el comportamiento de la reacción es compleja, el difractograma se observa en la Figura 4.17 .

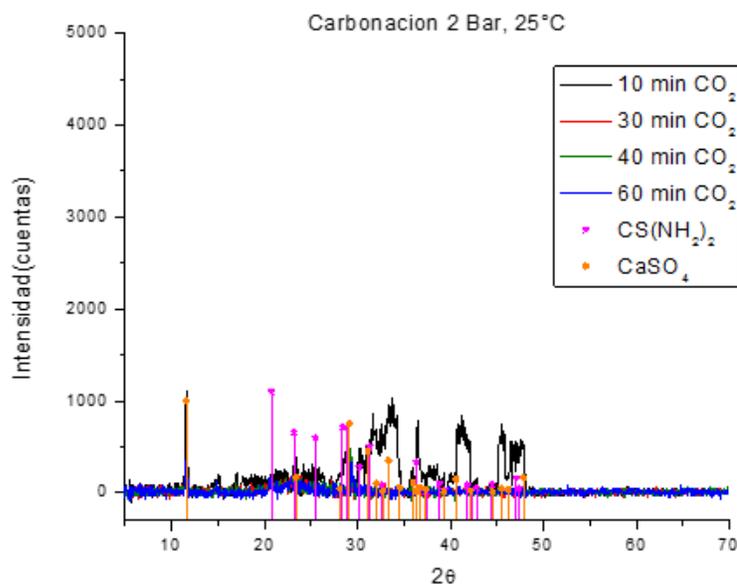


Figura 4.16 Difractograma de la reacción por etapas, carbonación a 2 Bar y 25°C.

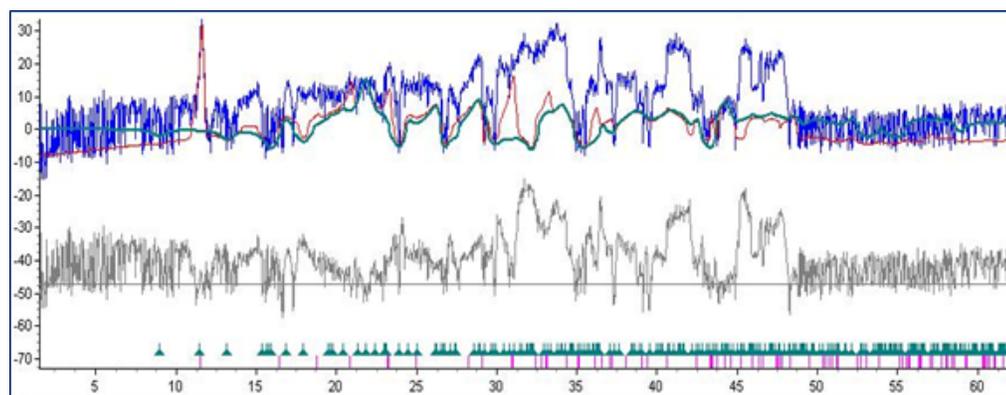


Figura 4.17 Difractograma de la muestra de reacción 10 min CO₂, posterior a sulfuración.

El ajuste que se asemeja mejor al difractograma arroja un resultado de dos compuestos que son sulfato de calcio en 79 % y tartrato de calcio hidratado con 21%, como se muestra en la Figura 4.18.



Figura 4.18 Identificación y cuantificación de compuestos de la reacción por etapas a 2 bar y 25°C. mediante análisis TOPAS

4.2.5 Reacción por etapas a 2 Bar y 10 °C

Llevando a cabo la reacción por etapas a 2 bar y 10 °C la eficiencia obtenida es menor a 1% en ambas etapas. Como se observa en la Figura 4.19 el pico a cero minutos pertenece a la cianamida de calcio, después de 30 minutos de reacción se observa la formación de tiourea.

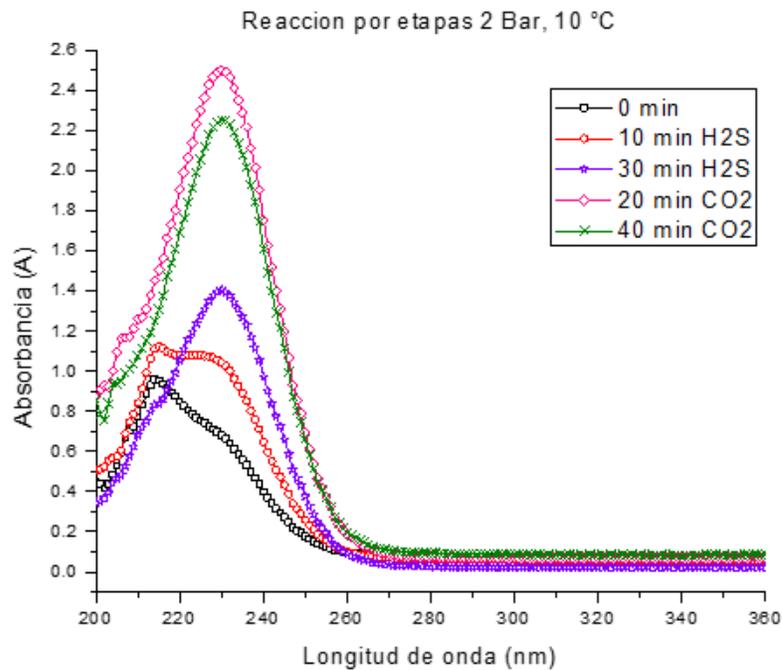


Figura 4.19 Espectros ultravioleta visible de la reacción por etapas a 2 Bar y 10°C.

En este ensayo se identifica carbonato de calcio y sulfato de calcio mediante difracción de rayos X como se presenta en la Figura 4.20.

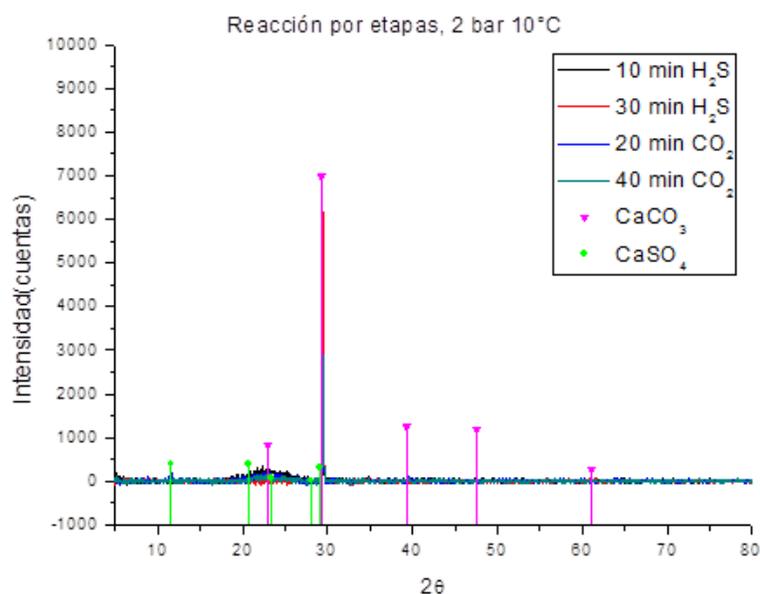


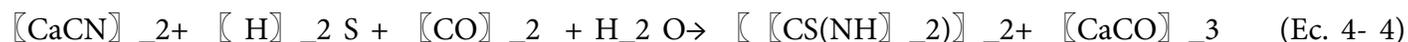
Figura 4.20 Difractograma de la reacción por etapas a 2 Bar y 10°C.

4.3 REACCIÓN SIMULTÁNEA

Los siguientes resultados corresponden a la reacción simultánea, en la cual ambos gases se introducen de manera paralela al reactor.

4.3.1 Reacción simultánea a 0.5 Bar y 25 °C

En la Figura 4.21 se muestra el espectro UV-Vis del producto formado de la reacción de ambos gases simultáneamente, la reacción global es la siguiente:



De acuerdo con este ensayo se obtiene una eficiencia del 59 %. Es posible identificar el comportamiento de la reacción efectuada en el proceso: la CaCN_2 absorbe en la región del ultravioleta, en base a la curva de calibración realizada, absorbe a una longitud de onda de 205-220 nm.

En la Figura 4.21 se observan los espectros durante el transcurso de la reacción, se aprecia la existencia de dos picos, el primero corresponde a la CaCN_2 , el cual va en orden decreciente, puesto que es el reactivo que se está consumiendo, el comportamiento del pico correspondiente a la tiourea va en aumento, la cual absorbe a 236 nm. También se incluye el espectro que se forma de una muestra de tiourea al 99 % que se toma como referencia.

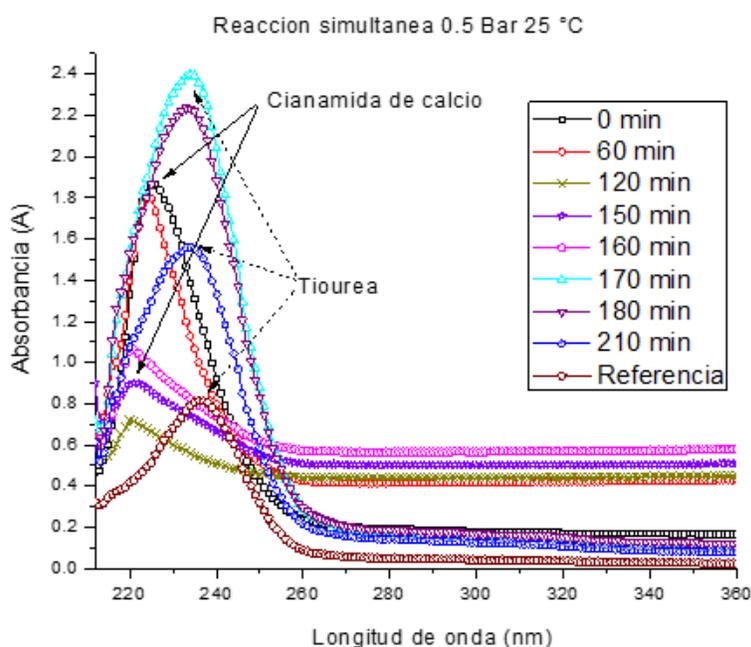


Figura 4.21 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 0.5 Bar y 25°C

En el difractograma de la Figura 4.22 se identifican únicamente dos compuestos formados que son la tiourea y carbonato de calcio.

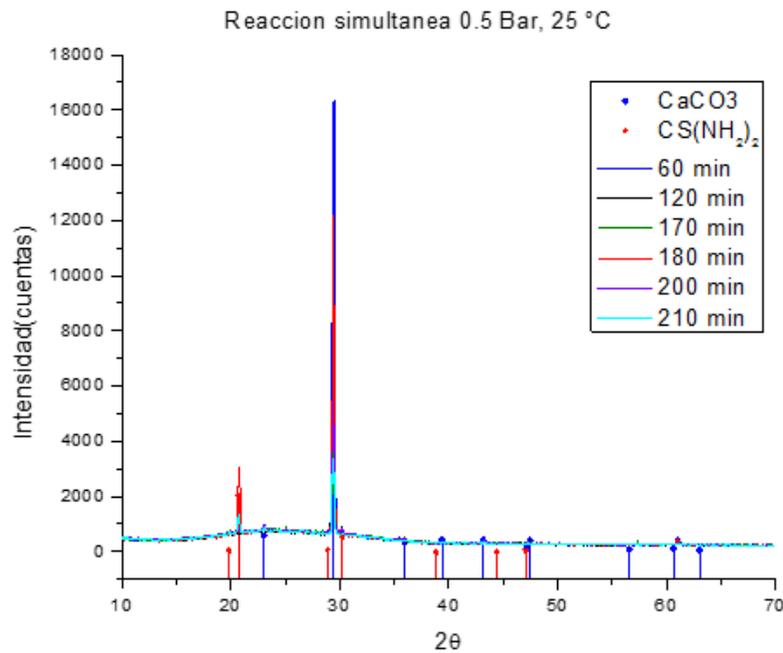


Figura 4.22 Difractograma de la reacción simultánea a 0.5 Bar y 25 °C.

A partir de los resultados mostrados en el difractograma se realizó un análisis cuantitativo en el software TOPAS, en el cual durante las primeras dos horas de reacción solo se forma carbonato de calcio, como calcita, el resultado se representa en las gráficas de la Figura 4.23

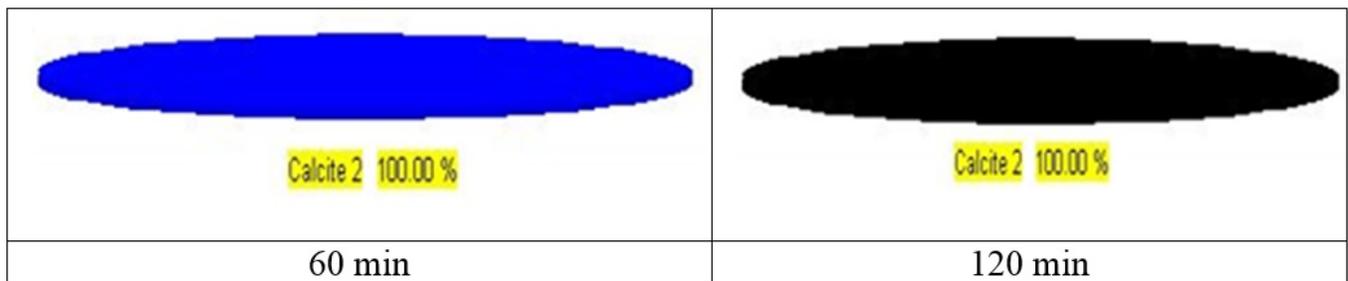


Figura 4.23 Identificación y cuantificación de compuestos de la reacción simultánea 0.5 Bar y 25° C, mediante TOPAS.

Durante las primeras horas de la reacción, analizando las muestras se identifica únicamente carbonato de calcio. Al término de la reacción hay una producción de tiourea en 81% y carbonato de calcio 18 %, las gráficas del ajuste se ven en la Figura 4.24. Estos porcentajes no corresponden a la estequiometría de la reacción planteados ya que tenemos una reacción global que representa una relación 1:1, sin embargo, los resultados nos arrojan información importante sobre el comportamiento de la interacción simultánea de los gases, que puede representar de igual manera una competencia en los productos.

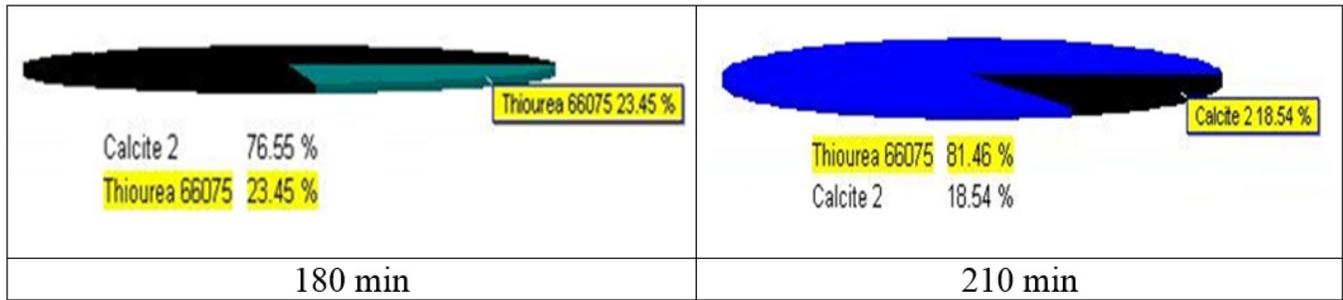


Figura 4.24 Identificación y cuantificación de compuestos de la reacción simultánea 0.5 Bar y 25 °C, mediante TOPAS.

4.3.2 Reacción simultánea a 0.5 bar y 10 °C

En la Figura 4.25 se observa a tiempo cero y hasta la media hora de reacción el pico correspondiente a la cianamida de calcio, se considera también un máximo de obtención del producto al término de la reacción.

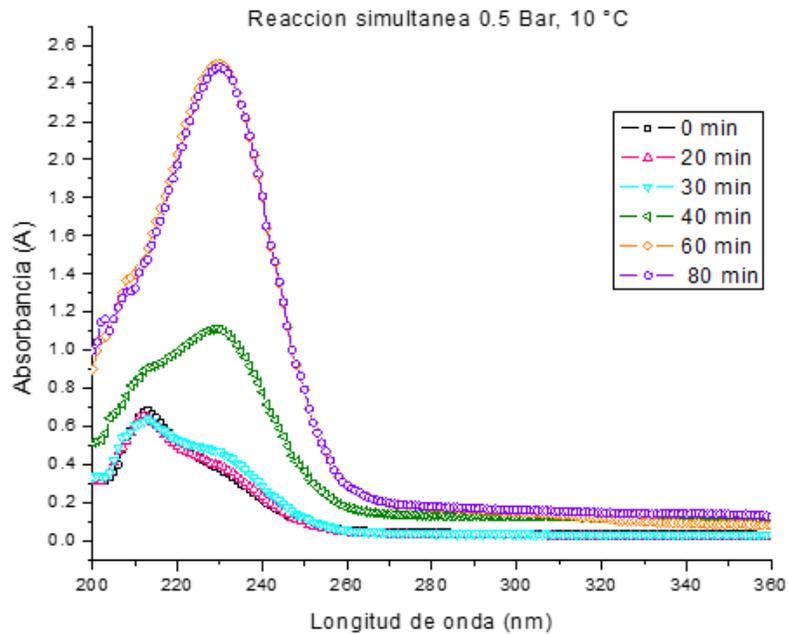


Figura 4.25 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 0.5 Bar y 10°C.

La eficiencia de obtención de tiourea lograda en este proceso es menor a 1% y como se muestra en el difractograma de la Figura 4.26 solo se identifica el producto formado que es el carbonato de calcio.

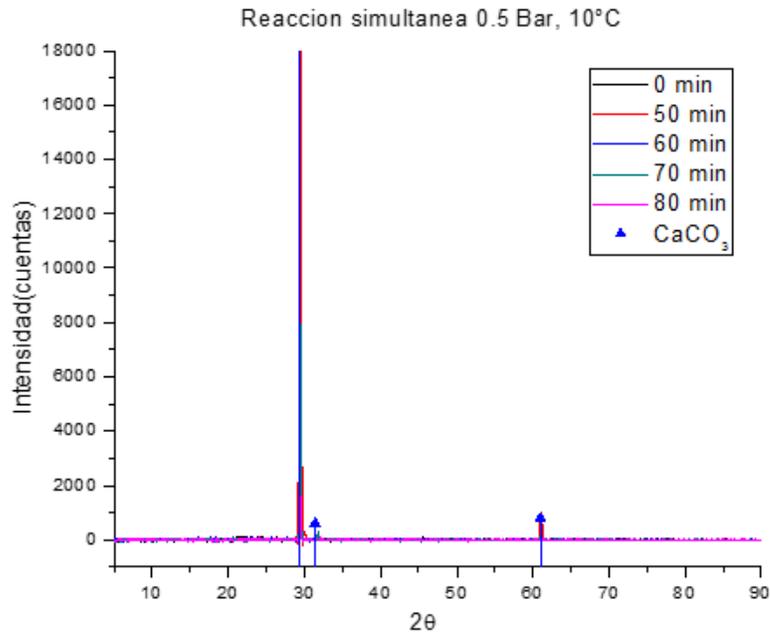


Figura 4.26 Difractograma de la reacción simultánea 0.5 Bar y 10 °C.

4.3.3 Reacción simultánea a 2 Bar y 25 °C

En este ensayo se efectuó a 2 Bar y 25 °C, en la Figura 4.27 se señalan dos picos, en el cual a tiempo cero solo se observa el de la cianamida de calcio, a partir de los treinta minutos de reacción ya se está formando el pico de tiourea, a los noventa minutos de reacción el reactivo de la CaCN_2 se ha consumido y solo está presente el pico que se atribuye a la tiourea, lográndose una eficiencia menor a 1 %.

El análisis de las muestras mediante difracción de rayos X únicamente identifica al carbonato de calcio, siendo de mayor intensidad conforme avanza la reacción, esto se representa en la Figura 4.28.

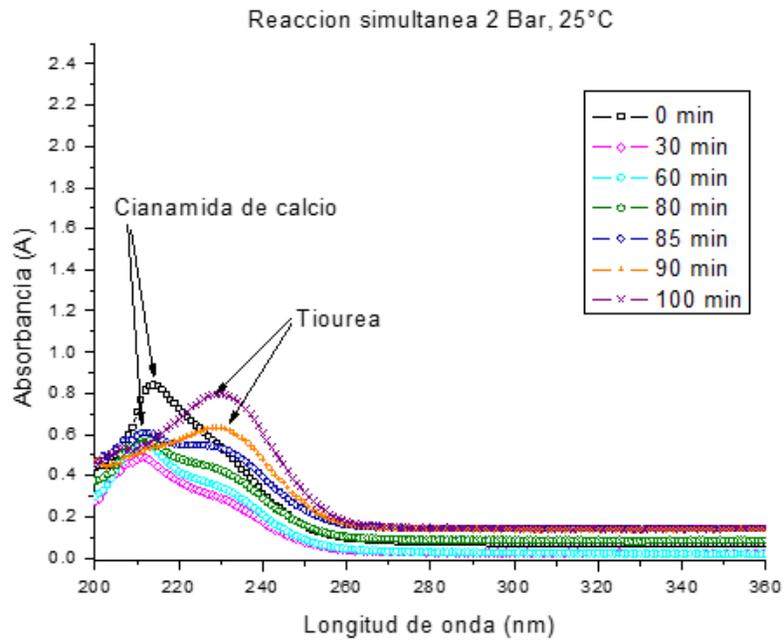


Figura 4.28 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 2 Bar y 25°C.

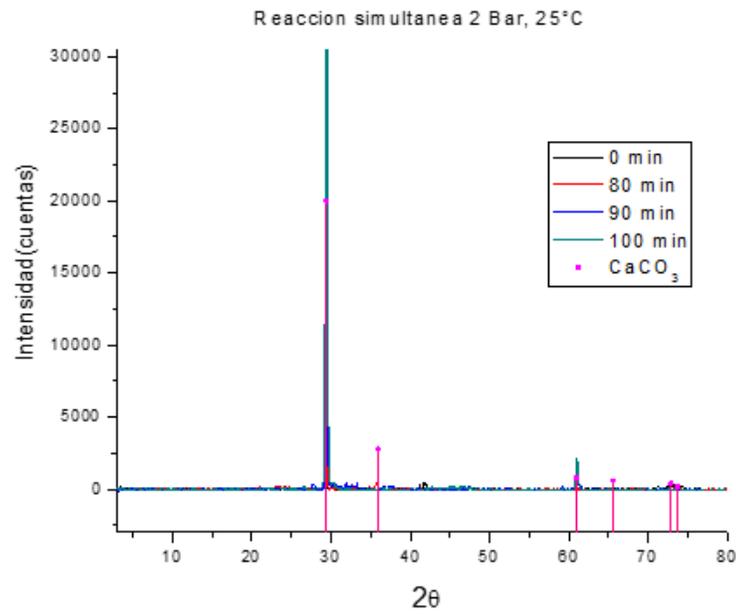


Figura 4.28 Difractograma de la reacción simultánea a 2 Bar y 25°C.

4.3.4 Reacción simultánea a 2 bar y 10 °C

En este ensayo se logra observar el mismo comportamiento que en los experimentos anteriores, en el cual existen dos picos, uno corresponde a la CaCN_2 y el otro a la tiourea, la eficiencia lograda es menor a 1% y de manera similar analizando las muestras con el difractómetro de rayos X solo se identifica un pico que corresponde a carbonato de calcio, como se ve en la Figura 4.30.

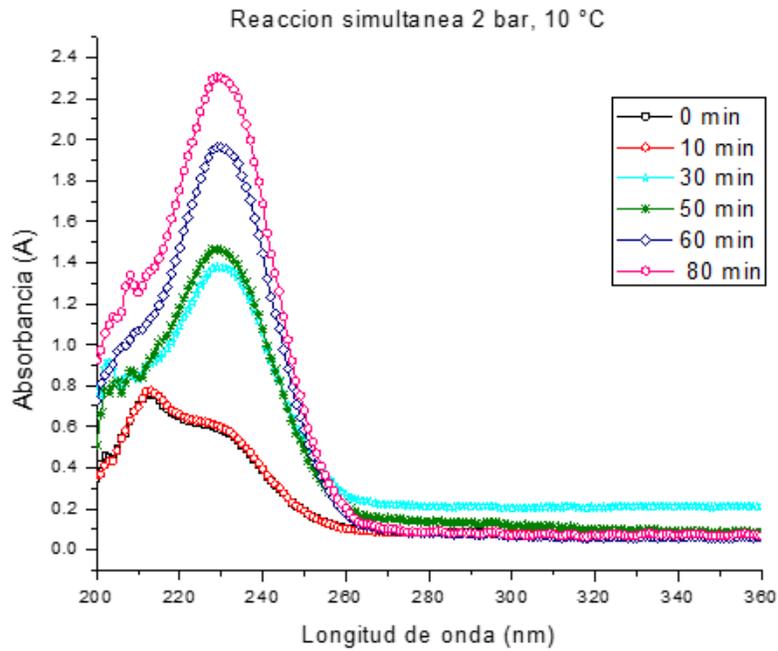


Figura 4.29 Espectros ultravioleta visible de la reacción simultánea a 2 Bar y 10°C.

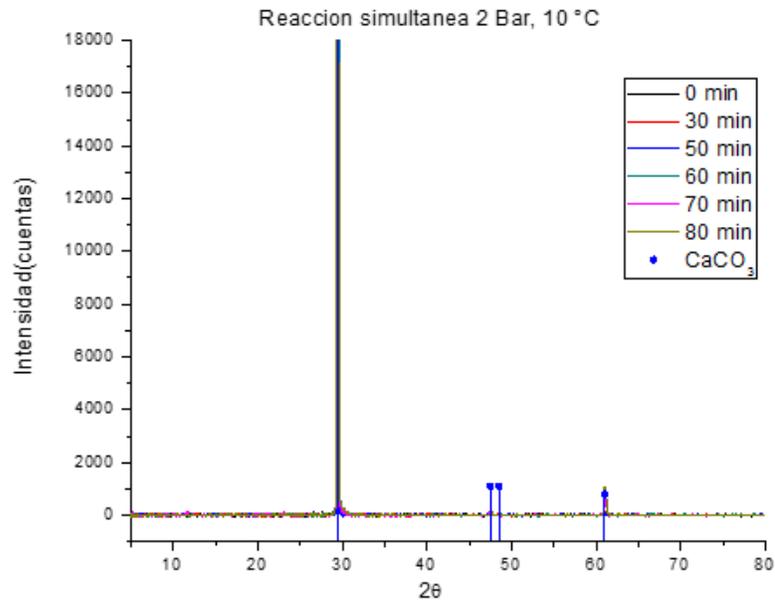


Figura 4.30 Difractograma de la reacción simultánea a 2 Bar y 10°C.

En la tabla 4. 1 y tabla 4. 2 se resumen los resultados obtenidos de cada proceso, como productos finales y eficiencias.

De acuerdo a la experimentación realizada del proceso por etapas en particular a 25°C y a presión baja y alta se obtiene en común carbonato de calcio y sulfato de calcio.

TABLA 4. 1 RESUMEN DE RESULTADOS DE LOS PRODUCTOS Y EFICIENCIAS OBTENIDOS DEL PROCESO 1 REACCIÓN POR ETAPAS.

Presión	0.5 Bar				2 Bar			
	10 °C		25°C		10°C		25°C	
Temperatura	1ro.	2do.	1ro.	2do.	1ro.	2do.	1ro.	2do.
PRODUCTOS	CaCO ₃ CS(NH ₂) ₂	CaCO ₃ CS(NH ₂) ₂	CaCO ₃ CaSO ₄ CS(NH ₂) ₂	CaSO ₄ CS(NH ₂) ₂				
EFICIENCIA	2.5%	< 1%	23 %	19 %	<1%	<1%	2%	< 1%

TABLA 4. 2 RESUMEN DE RESULTADOS DE LOS PRODUCTOS Y EFICIENCIAS OBTENIDOS DEL PROCESO 2 REACCIÓN SIMULTÁNEA.

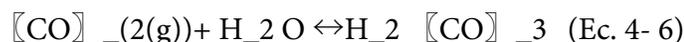
Presión	0.5 Bar		2 Bar	
Temperatura	10 °C	25°C	10°C	25°C
PRODUCTOS	CaCO ₃ CS(NH ₂) ₂			
EFICIENCIA	< 1%	59%	< 1%	< 1 %

En el difractograma del proceso a 2 Bar y 10 °C se identifica sulfato de calcio, es solo un pico con una intensidad mucho menor comparada con el carbonato de calcio.

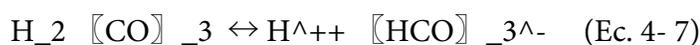
En los experimentos realizados del proceso de reacción simultánea, el producto común que resulta de las reacciones es el carbonato de calcio, se obtiene mejor eficiencia a 0.5 bar y 25 °C, y únicamente bajo estas condiciones fue posible identificar tiourea con el equipo de difracción de rayos X.

Es importante mencionar que la serie de la experimentación realizada a 25 °C fue realizada en un reactor semicontínuo, en el cual, la solución líquida se alimenta al principio, mientras en la serie de ensayos a 10 °C se realizó en una columna de vidrio y tanto el líquido como el gas reaccionaron en continuo, se emplearon equipos diferentes únicamente para poder mantener la temperatura deseada, las condiciones de concentración y flujos fueron los mismos en ambos procesos.

En presencia del dióxido de carbono gas, el CO₂ disuelto se intercambia con el gaseoso.



El ácido carbónico se disocia en el agua formando iones hidrógeno y bicarbonato



El bicarbonato se disocia para formar los iones carbonato, que al reaccionar con la cianamida de calcio, se forma carbonato de calcio.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Para lograr un mayor contacto entre las fases se requiere un régimen de espuma, el cual se consigue con un mayor gasto de gas, porque aumenta del número de burbujas, éstas se destruyen y forman nuevas burbujas, el contacto sucede en la superficie de las burbujas, por tanto, a este régimen le corresponde el valor máximo de contacto entre el gas y el disolvente.

Cuando se tiene una presión menor, el tamaño de las burbujas es mayor; de acuerdo con la teoría, sugiere que la solubilidad de un gas aumenta con la presión del gas sobre el disolvente, si la presión disminuye, la solubilidad también disminuirá. En los ensayos efectuados, es posible demostrar que la solubilidad de los gases no se ve afectada al variar la presión del mismo, puesto que a presión baja y alta se forman los mismos productos, no hay variación en la formación del producto durante el proceso.

Las condiciones bajo las cuales se obtiene mayor eficiencia es a presiones menores, cuando las pruebas se realizaron a 0.5 Bar y 25 °C y cuando los gases interactúan de manera paralela en el reactor con la solución de cianamida de calcio. En este proceso además de la eficiencia lograda del 59 % se obtiene únicamente como producto tiourea y como subproducto carbonato de calcio. Ésta condición representa favorables ventajas ya que en la industria los gases ácidos vienen del proceso juntos y no como se encuentran en el laboratorio de manera separada.

En el caso de la reacción por etapas se observa una competencia entre los productos intermediarios o subproductos formados, las eficiencias son menores debido a que estos pueden convertirse en otros productos.

PERSPECTIVAS

PERSPECTIVAS

- La composición de los gases que se empleó fue de un 50-50% de H₂S y CO₂, sin embargo en la industria no se conocen las composiciones exactas de ellos, la mezcla de gases ácidos es variada, para ello podrían estudiarse otras experimentaciones con distinto porcentaje de gases.
- Realizar experimentación con una muestra de gases que se aproxime a la muestra real, ya que una muestra real puede contener otros gases en menor proporción que el CO₂ y H₂S.
- Obtención de propiedades termodinámicas de la cianamida de calcio (CaCN₂), dado que no se encuentran documentadas, en este caso fueron requeridas para efectuar la simulación del proceso mediante ASPEN PLUS.
- Simulación del proceso de la reacción mediante el programa de ASPEN.

*REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS*

1. AIR LIQUIDE 2013. (s.f.). AIR LIQUIDE . 2012, [<http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia>].
2. Castro de Esparza, M. L., Litter, M. I., Wong, M., & Vilma, M. (2009). Métodos espectrofotométricos UV-Vis. En Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. CYTED, Argentina.
3. Claros, A. (2012). Ciencias de la Tierra y M. Ambientales. [<http://ctmalagunas.blogspot.mx/2012/09/longitud-de-onda-procedente-del-sol.html#comment-form>]
4. Engager National Hazard. (2010). Calcium cyanamide and aminoguanidine from urea and calcium oxide. The art and Science of amateur experimentalism.
5. Environmental Protection Agency (EPA). (1999). Health and Safety. Pesticide Safety Program. [Disponible en: <http://www.epa.gov/oppfead1/safety/healthcare/handbook/Chap18.pdf>].
6. Jaffé, H. H., & Orchin, M. (1992). Theory and Application of UV Spectroscopy. New York: Wiley.
7. Kirk, R. E., & Othmer, D. F. (2001). Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition. [Publication Date: January 11, 2001].
8. Krulik, L. F. (1996). Patente n° 3501524.
9. Mertschenk, B., & Beck, F. (1995). Encyclopedia of Industrial Chemistry. Ullmanns , New York. Vol. A26, 5th Edition., VCH Publishers,
10. PEMEX PGPB. (s.f.). Procesos industriales.
11. Primo Yúfera, E. (1995). Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria. Reverté. Volumen 1. 1304 páginas.
12. SENER. (2008). PROSPECTIVA DEL MERCADO DE GAS NATURAL 2008-2017. México.
13. Secretaría de Energía (SENER). (2012). Procesamiento, almacenamiento y transporte de gas. (Consulta: Abril, 2012). [Disponible en: www.energia.gob.mx/res/403/Elaboración%20de%20Gas.pdf] [Consulta: Marzo, 2012].
14. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Leary, J. J. (1998). Principios de análisis instrumental. McGraw-Hill.
15. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Principios de Análisis instrumental. McGraw - Hill.
16. Srinivasa, Balakrishnan, y otros (2003). Process for the preparation of thiourea Patente n° 6,657,082 B2. U.S.
17. UNAM. (s.f.). Gas natural. [Disponible [<http://profesores.fi-b.unam.mx/>], Último acceso: 14 08 2013.
18. UNAM, s.f. Hoja de seguridad de Sulfuro de Hidrógeno. [Disponible: <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/19sulfuroh.pdf>] [Último acceso: 2013].

ANEXOS

PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS

Se realizó la caracterización de tiourea, cianamida de calcio y del producto obtenido mediante espectroscopia IR y RAMAN. El producto obtenido de las reacciones es líquido, y contiene muchos compuestos, por la facilidad de identificarlos mediante Difracción de rayos X se decide optar por esta técnica.

SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS

En la plataforma de Aspen Plus se crea una situación real a partir de datos reales, recrea operaciones unitarias y reactores de un proceso, una vez que se tiene la simulación del proceso completa, es posible, cambiar, optimizar y cuantificar alguna situación posible en el proceso.

El uso de herramientas de diseño es relevante en el desarrollo de proyectos de investigación, la simulación es una parte importante en los procesos industriales. Los programas de Aspen (Aspen Plus y Aspen HYSYS) nos permiten predecir condiciones de operación en un tiempo relativamente corto, es posible encontrar las condiciones óptimas para lograr una mayor eficiencia en el proceso.

Se realizó la simulación del proceso haciendo uso del programa Aspen Plus, en el cual se empleó un reactor tipo batch, semicontínuo, en donde el líquido contenido en el reactor se le introduce un flujo de gas, se obtienen dos corrientes de salida, una es líquida que es el producto y la otra son los gases que no reacciona; una vez encontrado el paquete de propiedades, se introducen las reacciones que se llevan a cabo y se procede a variar los parámetros de entrada, como concentración, temperatura, presión y flujos; con la finalidad de conocer el comportamiento termodinámico, determinando así la eficiencia global del proceso.

En este caso no fue posible realizar la simulación, ya que en la base de datos del programa no se encuentran las propiedades termodinámicas de la cianamida de calcio. Es posible introducir estos datos manualmente, pero no se encuentran documentados aún.

EQUIPO DE SEGURIDAD PARA TRABAJAR CON GASES

Los gases ácidos son gases altamente tóxicos, se debe tomar extrema precaución para trabajar con ellos, para este caso se usó mascarilla para gases, H₂S y CO₂, lentes de seguridad que sellen completamente para evitar cualquier contacto de los gases con los ojos, guantes de neopreno-nitrilo, bata de algodón.

CÁLCULOS DE CUANTIFICACIÓN DEL PRODUCTO OBTENIDO EN LOS EXPERIMENTOS.

Para calcular las eficiencias se efectúan los respectivos cálculos de acuerdo a los procesos de reacción simultánea y por etapas de los gases, de acuerdo con las relaciones estequiométricas, y siguiendo las formulas abajo mostradas se obtiene la masa de tiourea que se produce teóricamente; los cálculos se muestran a continuación.

REACCIÓN POR ETAPAS

Cuando la reacción que se ha llevado a cabo es por etapas, se siguen las siguientes ecuaciones para obtener los datos de eficiencias.

Sulfurización



Carbonación



Reacción por etapas a 0.5 Bar y 25 °C

Primera etapa. Sulfurización



Moles
de CaCN₂

$$\text{moles de } [\text{CaCN}]_2 = 4.45 \text{ g} \times (1 \text{ mol } [\text{CaCN}]_2 / (80.11 \text{ g } [\text{CaCN}]_2)) = 0.05554 \text{ mol } [\text{CaCN}]_2$$

Se calcula el volumen de gas gastado en la reacción haciendo uso de la multiplicando el flujo volumétrico por el tiempo de reacción.

$$V=Q \times t$$

donde,

V = Volumen, ml

Q = Flujo volumétrico, ml/min

t = Tiempo, min

$$V = 2 \text{ (ml/min)} \times 180 \text{ min} \quad [= 360 \text{ ml} = 0.36 \text{ L}]$$

Con ayuda de la ley de los gases ideales se calcula el número de moles del gas.

$$n = PV/RT$$

donde,

n = Numero de moles, mol

P = Presión, atm

V = Volumen, L

R = Constante de los gases, atmL/molK

T = Temperatura, K

Para este cálculo se considera la presión atmosférica de Querétaro. Presión barométrica = 614 mmHg = 0.8078 atm. (INIFED, 2011)

Presión de operación del tanque = 0.5 Bar = 0.4934 atm

$$n = ((1.3014 \text{ atm})(0.36 \text{ L})) / ((0.08205 \text{ (atm}\cdot\text{L)/(mol}\cdot\text{K)})(298.15 \text{ K})) = 0.019158 \text{ mol H}_2\text{S}$$

Para obtener la cantidad de gas usado en peso se usa la

$$m = M \times PM$$

donde,

m = masa, g

M = Molaridad, mol/L

PM = Peso molecular, g/mol

$$m = 0.019158 \text{ mol} \times 34.08 \text{ (g/mol)} = 0.6529 \text{ [gH]}_2\text{S}$$

$$0.6529 \text{ g H}_2\text{S} \times (1 \text{ mol H}_2\text{S}) / (34.08 \text{ g H}_2\text{S}) \times (1 \text{ mol CS}(\text{NH}_2)_2) / (3 \text{ mol H}_2\text{S}) \times (76.12 \text{ g CS}(\text{NH}_2)_2) / (1 \text{ mol CS}(\text{NH}_2)_2)$$

$$= 0.48613 \text{ g CS}(\text{NH}_2)_2$$

En este caso es la cantidad de tiourea obtenida por un litro de solución. Por último se calculan las eficiencias, dividiendo la concentración obtenida en el experimento entre la concentración que debería obtenerse teóricamente.

$$\varepsilon = C_{\text{real}} / C_{\text{teórica}} \times 100$$

donde,

ε = Eficiencia

C_{real} = Concentración real

$C_{\text{teórica}}$ = Concentración teórica

La concentración real del punto máximo obtenido en la primera etapa, es de 0.01116 g/L.

$$C_{\text{(real)}} = 0.1116 \text{ g/L}$$

$$C_{\text{(teórica)}} = 0.48613 \text{ g/L}$$

$$\varepsilon = (0.1116 \text{ g/L}) / (0.4862 \text{ g/L}) \times 100 = 22.95 \%$$

Segunda etapa. Carbonación



Se calcula el volumen de gas gastado en la reacción haciendo uso de la siguiente ecuación multiplicando el flujo volumétrico por el tiempo de reacción.

$$V = Q \times t$$

donde,

V = Volumen, ml

Q = Flujo volumétrico, ml/min

MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS UV-VIS

La espectroscopía describe la interacción entre la radiación, principalmente la electromagnética, y la materia. Toda radiación electromagnética viene caracterizada por una longitud de onda (λ), una frecuencia (ν) o una energía (E); la relación existente entre ellas está dada por la ecuación de Planck (Castro de Esparza, et al., 2009):

$$E=h\nu=hc/\lambda \text{ (Ec. 3- 10)}$$

donde:

$E =$ Energía transportada por cuanto de radiación o fotón [J fotón⁻¹]

$h =$ Constante de Planck [$6,6256 \times 10^{-34}$ J s fotón⁻¹]

$c =$ Velocidad de la luz [$2,9979 \times 10^8$ m s⁻¹]

$\lambda =$ Longitud de onda [m]

$\nu =$ Frecuencia de radiación [s⁻¹]

En la Figura 5.1 se dan los valores de frecuencia y longitud de onda de las regiones del espectro electromagnético.

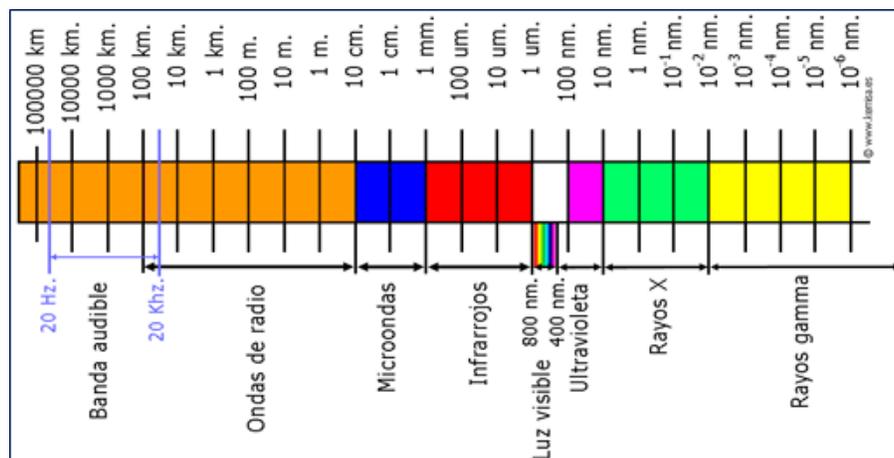


Figura 5.1 Valores de frecuencia y longitud de onda de las distintas regiones del espectro electromagnético.

TABLA 5.1 EFECTO DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA SOBRE LA MATERIA

Radiación	Efecto
Rayos X y cósmicos	Ionizaciones de las moléculas
UV-Visible	Transiciones electrónicas entre los orbitales y moleculares
Infrarrojo	Deformación de los enlaces químicos
Microondas	Rotaciones de los enlaces químicos
Radiofrecuencias	Transiciones de espín electrónico o nuclear en los átomos de la molécula

Fuente: (Castro de Esparza, et al., 2009)

El espectro Ultravioleta y Visible de las moléculas está asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos o átomos de la molécula y no caracterizan a la molécula como entidad.

Disolventes

Las consideraciones que se tienen que hacer al elegir un disolvente no solo con respecto a su transparencia, sino también respecto a sus posibles efectos sobre el sistema absorbente. Normalmente, los disolventes polares tales como el agua, alcoholes, ésteres y cetonas tienden a eliminar la estructura fina del espectro como resultado de los efectos vibracionales. Entre los disolventes comunes para espectroscopia UV se incluyen el agua, el etanol del 95%, el ciclohexano y el 1,4 dioxano. El disolvente no debe absorber radiación en las bandas de estudio, de ahí la importancia de conocer las transiciones electrónicas de un disolvente. (Skoog, et al., 1998)

Absorción por aniones inorgánicos

Algunos aniones inorgánicos presentan picos de absorción ultravioleta que son consecuencia de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$. Como ejemplos se incluyen los iones nitrato (313nm), carbonato (217 nm), nitrito (360 y 280 nm), azida (230 nm) y tritioarbonato (500 nm) (Skoog, et al., 2001).

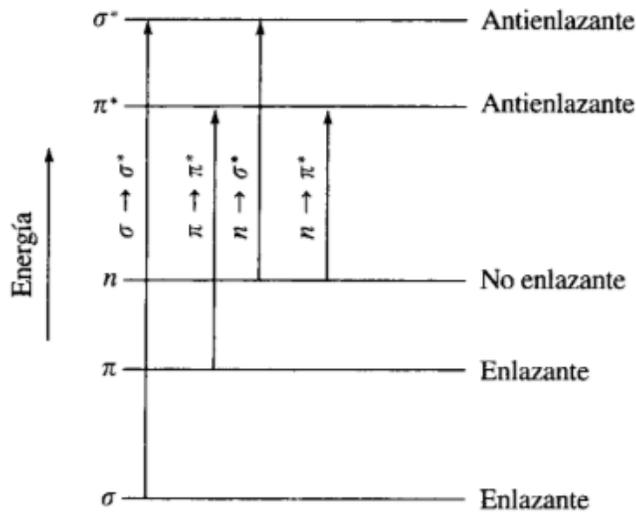


Figura 5.2 Niveles de energía electrónicos de los orbitales moleculares.

Compuestos tiocarbonílicos

En las tioacetonas y otros tiocarbonilos las bandas $n\pi^*$ se presentan a longitudes de onda mucho mayores que sus análogos carbonílicos debido a la baja electronegatividad del azufre (elevada energía de los orbitales n) y a la debilidad de los enlaces π formados (orbitales π^* de baja energía):

<u>Tiobenzofenona</u>	599 nm	$\epsilon = 645$
<u>Tioacetamida</u>	358 nm	$\epsilon = 18$
<u>Tiourea</u>	291 nm	$\epsilon = 71$
<u>Benzofenona</u>	330 nm	$\epsilon = 160$
<u>Acetamida</u>	205 nm	$\epsilon = 160$

En los compuestos tiocarbonílicos se presentan también bandas intensas de origen $n\pi^*$ en la zona 250-320 nm (Jaffé & Orchin, 1992) .

Especies absorbentes que contienen electrones π , σ y n

Las especies absorbentes que contienen electrones π , σ y n incluyen iones y moléculas orgánicas, así como algunos aniones inorgánicos. Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD (HDS) SULFURO DE HIDROGENO H₂S (GAS LICUADO)

INFRA S.A. DE C.V. Félix Guzmán No. 16 3° Piso. Col. El Parque. C.P. 53398. Naucalpan de Juárez. Estado de México, México. TELEFONO DE EMERGENCIA: 01-800-221-98-44 (24 HORAS)	Clave del Documento: HDS-H2S-GLQ	Revisión No. : 04
	Fecha de Emisión: 1999-12	Fecha de Revisión: 2011-07

DATOS GENERALES DEL PRODUCTO

Nombre Químico ⁽¹⁾ : Sulfuro de Hidrógeno	Nombre Comercial: Sulfuro de Hidrógeno	Sinónimos: Hidrógeno Sulfurado Acido Sulfidrico
Fórmula: H₂S	Familia Química: Hidruro no metálico	Inf. Relevante: Gas Irritante Gas Tóxico - Corrosivo

IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

No. CAS ⁽²⁾ : 7783-06-4	No. ONU ⁽³⁾ : 1053	IPVS (IDLH) ⁽⁴⁾ : 100 ppm⁽²³⁾
LMPE-PPT ⁽⁵⁾ : 10 ppm (14 mg/m³)	LMPE-CT ⁽⁶⁾ : 15 ppm (21 mg/m³)	LMPE-P ⁽⁷⁾ : NA

CLASIFICACION DE RIESGOS

NFPA ⁽⁸⁾ : Rombo de Riesgos	Salud (S):	Inflamabilidad (I):	Reactividad (R):	Riesgos Especiales (RE):
	4	4	0	
HMIS ⁽⁹⁾ : Rectángulo de Riesgos	Salud (S):	Inflamabilidad (I):	Reactividad (R):	Equipo de Protección Personal (EPP): H Goggles para salpicaduras, guantes, mandil y respirador para vapores
	3	4	0	

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL PRODUCTO ⁽¹⁰⁾

Temperatura de Ebullición: 212.81 K (-60.3 °C) @ 101.325 kPa	Temperatura de Fusión: 187.62 K (-85.5 °C) @ 101.325 kPa	Temperatura de Inflamación: 373.56 K (100.4 °C)	Temperatura de Autoignición: 533.15 K (260.0 °C)
Densidad: 1.406 kg/m³ @ 101.325 kPa ; 25 °C	pH: NA	Peso Molecular: 34.076 g/mol	Estado Físico: Gas Licuado
Color: Incoloro	Olor: Huevo Podrido	Velocidad de Evaporación: ND	Solubilidad en Agua: 2.257 cm³ / 1cm³ Agua @ 101.325 kPa ; 25 °C
Presión de Vapor: 1.840 kPa @ 294.25 K (21.1 °C)	Porcentaje de Volatilidad: ND	Límite Superior de Inflamabilidad / Volatilidad: 46.0 %	Límite Inferior de Inflamabilidad / Volatilidad: 4.3 %

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD (HDS) DIÓXIDO DE CARBONO – CO₂ (GAS LICUADO)

INFRA S.A. DE C.V. Félix Guzmán No. 16 3° Piso. Col. El Parque. C.P. 53398. Naucalpan de Juárez. Estado de México, México. TELEFONO DE EMERGENCIA: 01-800-221-98-44 (24 HORAS)	Clave del Documento: HDS-CO2-GLQ	Revisión No. : 06
	Fecha de Emisión: 1999-12	Fecha de Revisión: 2011-07

DATOS GENERALES DEL PRODUCTO

Nombre Químico ⁽¹⁾ : Dióxido de Carbono	Nombre Comercial: Dióxido de Carbono	Sinónimos: Bióxido de Carbono, Anhídrido Carbónico, Óxido de carbono (IV), Gas Carbónico
Formula: CO₂	Familia Química: Óxidos No Metálicos	Inf. Relevante: Asfixiante simple

IDENTIFICACION DEL PRODUCTO

No. CAS ⁽²⁾ : 124-38-9	No. ONU ⁽³⁾ : 1013	IPVS (IDLH) ⁽⁴⁾ : 40,000 ppm⁽²⁴⁾
LMPE-PPT ⁽⁵⁾ : 5,000 ppm (9,000 mg/m³)	LMPE-CT ⁽⁶⁾ : 15,000 ppm (27,000 mg/m³)	LMPE-P ⁽⁷⁾ : NA

CLASIFICACION DE RIESGOS

NFPA ⁽⁸⁾ : Rombo de Riesgos	Salud (S): 1	Inflamabilidad (I): 0	Reactividad (R): 0	Riesgos Especiales (RE):
HMS ⁽⁹⁾ : Rectángulo de Riesgos	Salud (S): 1	Inflamabilidad (I): 0	Reactividad (R): 0	Equipo de Protección Personal (EPP): K <small>Capucha con línea de aire o equipo SCBA, guantes, traje completo de protección y botas</small>

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL PRODUCTO ⁽¹⁰⁾

Temperatura de Ebullición: 185.04K (-88.11 °C)⁽²³⁾ @ 101.325 kPa	Temperatura de Fusión: 216.55 K (-56.6 °C) @ 517.97 kPa	Temperatura de Inflamación: NA	Temperatura de Autoignición: NA
Densidad: 1.9770 kg/m³ @ 101.325 kPa ; 0 °C	pH: ND	Peso Molecular: 44.011 g/mol	Estado Físico: Gas Licuado
Color: Incoloro	Olor: Inodoro	Velocidad de Evaporación: ND	Solubilidad en Agua: 0.759 cm³ / 1 cm³ Agua @ 101.325 kPa ; 0 °C
Presión de Vapor: 5824 kPa @ 294.25 K (21.1 °C)	Porcentaje de Volatilidad: NA	Límite Superior de Inflamabilidad / Volatilidad: NA	Límite Inferior de Inflamabilidad / Volatilidad: NA