

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN
LECHOS SÓLIDOS PARA LA REMOCIÓN DE H₂S DEL GAS
NATURAL**

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rodrigues Fernandes, Carolina
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, julio de 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN
LECHOS SÓLIDOS PARA LA REMOCIÓN DE H₂S DEL GAS
NATURAL**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Wadou Baré

TUTORES INDUSTRIALES: Lic. Alejandra Balza y Dr. Alfredo Viloria

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Rodrigues Fernandes, Carolina
para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, julio de 2004

Rodriguez F., Carolina

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LECHOS SÓLIDOS PARA LA REMOCIÓN DEL H₂S DEL GAS NATURAL

Tutor Académico: Prof. Wadou Baré. Tutores Industriales: Lic. Alejandra Balza y Dr. Alfredo Vilorio. Tesis. Caracas. U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, n° pág. 158.

Palabras clave: H₂S, secuestrante sólido, capacidad de adsorción, tratamiento térmico, magnetita, CO₂.

Resumen. La finalidad del presente trabajo es estudiar la influencia del tratamiento térmico en lechos sólidos empleados para remover H₂S del gas natural. El gas natural es una mezcla de hidrocarburos, H₂S, CO₂, agua, entre otros, que se emplea principalmente como combustible y como materia prima en la industria. Este gas debe ser acondicionado para llevarlo a especificaciones requeridas por el comprador, el proceso o por protección de las instalaciones. Una de las etapas de acondicionamiento se denomina endulzamiento, que consiste en retirar compuestos corrosivos del gas natural, como por ejemplo el H₂S, que ocasionan problemas operacionales y dañan las instalaciones. El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un gas a condiciones ambientales que, además de ser corrosivo, es altamente tóxico por lo cual debe ser retirado del gas a procesar. En la industria se suelen emplear secuestrantes sólidos, basados en compuestos que tienen la capacidad de adsorber H₂S a través de una reacción química, convirtiéndolo en sustancias más fáciles de disponer.

Se realizaron ensayos de capacidad de adsorción de H₂S a muestras de un secuestrante sólido desarrollado por PDVSA-INTEVEP (SSD), en su estado virgen y gastado en una prueba de demostración a escala comercial realizada previamente. Estos experimentos se efectuaron por carga en autoclaves de 100 ml, con 120 psig H₂S a 40°C y por 24 horas. Seguidamente, se sometieron los residuos a tratamiento térmico en presencia de aire atmosférico, a 300°C y por 24 horas y, nuevamente, se determinó la capacidad de adsorción de H₂S de sus residuos. Las distintas muestras obtenidas fueron analizadas por difracción de rayos X, análisis termogravimétricos, análisis elementales (contenido de azufre, carbono, oxígeno y hierro), microscopía electrónica de barrido y análisis de área superficial y porosidad. Adicionalmente, se estudió el comportamiento del SSD en presencia de CO₂, mediante ensayos de capacidad de adsorción en 120 psig de CO₂ y una mezcla de gases de 0,05 psig H₂S y 96 psig CO₂ que representan condiciones operacionales (40 ppm H₂S y 8 % CO₂ a 40°C).

Todas las muestras analizadas presentaron capacidades de adsorción a 40°C en las diferentes atmósferas evaluadas, que variaron entre 0,06 y 0,25 lb gas/lb secuestrante. Por otra parte, al analizar los perfiles de presión del sistema y de conversión de H₂S en el tiempo durante los ensayos, se planteó que la reacción de secuestro de H₂S parece estar

controlada los primeros minutos por la cinética y posteriormente puede limitarse por resistencias a la difusión del gas a través de la capa de productos formada.

En relación con el tratamiento térmico, se observó que su aplicación promovió la adsorción de H_2S en residuos de capacidad de adsorción, obteniéndose remociones entre 0,13 y 0,25 lb H_2S /lb sec. Sin embargo, el porcentaje de azufre de los remanentes del SSD virgen en pruebas de capacidad de adsorción y tratamiento térmico no varió significativamente, además que los análisis termogravimétricos de los residuos de adsorción mostraron una pérdida de masa entre 100°C y 300°C relacionada a la presencia de compuestos azufrados, y el tratamiento junto a la sulfidación disminuyeron el área superficial del sólido. Con estas evidencias experimentales se planteó que el tratamiento térmico a 300°C produjo un cambio en la superficie del residuo de capacidad de adsorción del SSD virgen en H_2S , liberándose una cantidad de compuestos azufrados, que le permitieron a la capa de productos adsorber nuevamente H_2S , sin reaccionar apreciablemente el sólido con este gas.

Con respecto a los resultados en presencia de CO_2 , se determinó que este gas puede ser adsorbido por el SSD sin reaccionar con él a las condiciones evaluadas, a diferencia de la adsorción con reacción química presentada con el H_2S . Además el CO_2 puede interferir en la remoción de H_2S y, a las condiciones de campo simuladas, la adsorción del CO_2 pudo dominar sobre la reacción del H_2S con el SSD. Cabe destacar que la mezcla de gases no reprodujo exactamente lo ocurrido en campo, por encontrarse ausentes sulfuros de hierro en los resultados de difracción de rayos X de los residuos de adsorción.

En conclusión, el tratamiento térmico a 300°C promueve la remoción de H_2S en residuos gastados en esta atmósfera. Además, se propone un modelo global que asocia fenómenos de transferencia de masa y cinética sobre el lecho virgen, sus productos de adsorción en H_2S y su residuo de tratamiento térmico. Por último, el CO_2 puede ser adsorbido por el SSD, sin reaccionar con él, e interferir en la adsorción de H_2S , pudiendo existir una competencia entre ambos gases por el secuestrante.

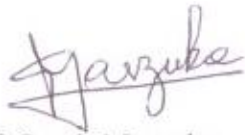
Con estos resultados se recomendó la realización de estudios técnico-económicos acerca del reuso del SSD a través del tratamiento térmico en presencia de aire. Por otra parte se sugirió profundizar los estudios relacionados con el mecanismo de interferencia del CO_2 en la adsorción del H_2S , además de desarrollar diversos esquemas de disposición final de los lechos gastados en campo, así como la exploración de nuevas rutas tecnológicas de la materia prima del SSD en la industria de endulzamiento nacional.

Caracas, julio de 2004.

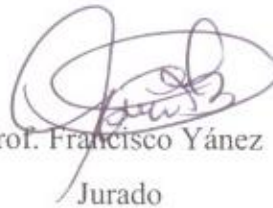
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Carolina Rodrigues Fernandes, titulado:

“Estudio de la influencia del tratamiento térmico en lechos sólidos para la remoción del H₂S del gas natural”

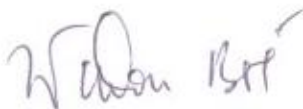
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducentes al Título de Ingeniero Químico y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof. Samir Marzuka
Jurado



Prof. Francisco Yáñez
Jurado



Prof. Wadou Baré
Tutor académico



Lic. Alejandra Balza
Tutora industrial



Dr. Alfredo Vilorio
Tutor industrial

*A mi familia,
A mis amigos,
A mi universidad.*

“Éxito es cuando la preparación se encuentra con la oportunidad”

Francisco Miranda

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios y a la Virgen por iluminarme y darme fuerzas durante todos los días del desarrollo de mi trabajo especial de grado.

A mis padres, Margarita y João, a mi hermana Ana Cristina y a mi tía Isabel por su ayuda y apoyo que siempre me brindaron a lo largo de mi carrera de ingeniero químico.

Al personal de la Gerencia de Química Analítica de INTEVEP, en especial a Margarita Navas, Denise Granadillo, Edward Leal, Manuel Matos, Richard Gavidia y Melecio Orta por toda la ayuda que me ofrecieron durante mi estadía en la empresa.

Al profesor Marcos Rosa-Brussin por compartir sus valiosos conocimientos técnicos conmigo y al gerente Gustavo Malavé, al personal del laboratorio de corrosión por H₂S: Milton Lara y Samuel Hernández y a Marjorie Ramírez, por toda su colaboración.

A mis amigos de INTEVEP, Andreína González, Frank Cabrera, Luis Castillo, Rafael Yoll, Jhonny León, Jesús Ramírez, Mary Duque, Adriana Bastidas, Natasha Acosta, Luis Monasterios, Francisco Miranda, Nathalie Díaz, Benjamín González, Nelcy Marfisi, Diego Sánchez, César Gutiérrez, a mis amigos de la universidad Daniel, Jhessica, Miguel y Eimer, a mis compañeras del colegio, en especial a Mary Rosa, Ylena y Alexandra, a los integrantes del ministerio de música “Corpus Christi” por su apoyo y a todas las personas que no caben en esta hoja, por su apoyo y principalmente por su amistad.

A mi tutor académico, Wadou Baré y a los profesores Francisco Yáñez y Samir Marzuka por su ayuda, consejos y observaciones realizadas referentes a mi trabajo.

A mis tutores industriales, Alejandra Balza, Milagros Méndez y Alfredo Viloría, tanto por su paciencia como por su valiosa asesoría y por darme la oportunidad de llevar a cabo mi tesis de grado y mi pasantía industrial en INTEVEP.

ÍNDICE GENERAL

<i>Capítulo I</i>	1
INTRODUCCIÓN	2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	4
OBJETIVOS.....	6
 <i>Capítulo II</i>	7
MARCO TEÓRICO.....	8
1. Procesamiento general del gas natural:.....	8
2. Procesos de endulzamiento del gas natural:.....	11
2.1. Secuestrantes líquidos:	13
2.2. Secuestrantes sólidos:	14
3. Aplicación de secuestrantes sólidos en campo:	16
4. Proceso de adsorción:	20
4.1. Isoterma de Langmuir:.....	22
4.2. Isoterma B.E.T.:.....	23
5. Factores que influyen en el secuestro de H ₂ S:.....	26
6. Reuso y disposición final del lecho:	28
7. Caracterización química:	29
 <i>Capítulo III</i>	32
DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	33
MÉTODO EXPERIMENTAL	36
1. Secuestrantes sólidos de H ₂ S empleados:.....	36
2. Ensayos de capacidad de adsorción:	37
2.1. Condiciones de los ensayos de capacidad de adsorción:.....	37
2.2. Método de los ensayos de capacidad de adsorción:	38
3. Caracterización físico – química de los secuestrantes:	38
4. Tratamiento térmico.....	39
4.1 Condiciones del tratamiento térmico.....	40

4.2 Método del tratamiento térmico	40
5. Descripción del método experimental:	41
<i>Capítulo IV</i>	43
MANUFACTURA Y EVALUACIÓN DEL SSD.....	44
1. Descripción del montaje y condiciones de operación de las pruebas	45
2. Mediciones realizadas durante las pruebas	47
2.1. Concentraciones de H ₂ S de los flujos de entrada y salida de cada reactor.....	47
2.2. Cantidad de agua en el gas de entrada y salida.....	49
2.3. Diferencial de presión en el lecho	49
3. Caracterizaciones realizadas a la culminación de las pruebas	50
3.1. Aspecto físico de los lechos.....	50
3.2. Remoción de H ₂ S y contenido de azufre de los lechos	51
4. Estudios de laboratorio post-escala comercial.....	56
RESULTADOS EN ATMÓSFERA DE H ₂ S.....	58
1. SSD virgen	59
1.1. Perfil de presión y conversión del H ₂ S en el ensayo de capacidad de adsorción del SSD virgen	59
1.2. Capacidades de adsorción de H ₂ S y composición mineralógica y elemental de las muestras sólidas	63
1.3. Análisis termogravimétricos de las muestras sólidas	65
1.4. Morfología y porosidad de las muestras sólidas.....	70
1.5. Aplicación de modelos propuestos para sistemas gas-sólido	75
2. SSD gastado en campo.....	82
2.1. Secuencia A del SSD gastado en campo (SSD campo).....	82
2.2. Secuencia B del SSD gastado en campo (SSD campo).....	85
<i>Capítulo V</i>	89
RESULTADOS EN ATMÓSFERA DE CO ₂ Y H ₂ S/CO ₂	90
1. Ensayos en 120 psig CO ₂	90
2. Ensayos en 0,05 psig H ₂ S y 96 psig CO ₂	94
2.1. SSD virgen.....	95

2.2. SSD campo	101
ESTUDIOS ADICIONALES.....	104
1. Cálculos estequiométricos	104
2. Ensayo con polvo de hierro.....	106
3. Influencia del aire en los termogramas del SSD virgen y su Residuo 1 en H ₂ S.....	107
<i>Capítulo VI</i>	113
CONCLUSIONES	114
RECOMENDACIONES	116
CÁLCULOS TIPO	118
ANEXOS.....	128
BIBLIOGRAFÍA.....	134

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición molar (%) del gas natural del norte del Edo. Monagas.....	9
Tabla 2. Rango de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura.....	34
Tabla 3 . Secuestrantes sólidos de H ₂ S empleados	37
Tabla 4. Atmósferas de los ensayos de capacidad de adsorción, a 40°C durante 24h.	37
Tabla 5. Condiciones del tratamiento térmico	40
Tabla 6. Características del gas de alimentación en Muscar de la prueba piloto del SSD	46
Tabla 7. Contenidos de azufre calculados para el lecho de la prueba de demostración....	52
Tabla 8. Caracterización del SSD virgen y gastado en campo.....	58
Tabla 9. Fases minerales y composición química del SSD virgen y sus residuos en 120 psig de H ₂ S.....	65
Tabla 10. Porosidad del SSD virgen y su residuo en H ₂ S tratado térmicamente.....	74
Tabla 11. Correspondencia de las evidencias experimentales con los modelos propuestos	78
Tabla 12. Fases minerales y composición química del SSD campo y sus residuos en 120 psig de H ₂ S (secuencia A)	84
Tabla 13. Fases minerales y composición química del SSD campo y sus residuos en 120 psig de H ₂ S (secuencia B)	87
Tabla 14. Fases minerales y composición química del SSD virgen y campo, con sus residuos en 120 psig de CO ₂	93

Tabla 15. Fases minerales y composición química del SSD virgen con sus residuos en 0,05 psig H ₂ S y 96 psig CO ₂	98
Tabla 16. Fases minerales del SSD virgen sometido a tratamiento térmico	99
Tabla 17. Fases minerales y composición química del SSD campo con su residuo en 0,05 psig H ₂ S y 96 psig CO ₂	102
Tabla 18. Masa inicial y final teórica de las especies de la reacción del H ₂ S y SSD, a 120 psig H ₂ S, 4,00g SSD y 40°C.....	105
Tabla 19. Fases minerales y composición química del polvo de hierro con su residuo en 120 psig H ₂ S	107
Tabla 20. Fases minerales y composición química del SSD virgen y sus residuos en 120 psig de H ₂ S, con tratamiento térmico a 300°C y 450°C.....	111
Tabla 21. Resumen de las capacidades de adsorción, masas y error de las diferentes muestras	128
Tabla 22. Coloración y temperaturas de descomposición y fusión de algunos sulfuros de hierro.....	129
Tabla 23. Reproducibilidad y precisión de los análisis elementales	131
Tabla 24. Desviación típica calculada según los porcentajes de azufre.....	131
Tabla 25. Composición y características del polvo de hierro empleado.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de procesamiento del gas natural.....	10
Figura 2. Diagrama esquemático de un proceso típico de endulzamiento con aminas	12
Figura 3 . Reacción general de secuestro de H ₂ S con Triazina.....	13
Figura 4. Métodos de aplicación de secuestrantes líquidos de H ₂ S en campo	14
Figura 5. Forma usual de aplicación de secuestrantes sólidos de H ₂ S en campo	17
Figura 6. Esquema del proceso de remoción de H ₂ S por secuestrantes sólidos dispuestos en lechos fijos	18
Figura 7. Saturación en función del tiempo de un secuestrante sólido de H ₂ S	19
Figura 8. Configuración Lead-Lag de lechos sólidos	19
Figura 9. Tipos de isothermas de adsorción observadas por Brunauer	22
Figura 10. Montaje experimental del equipo de capacidad de adsorción	33
Figura 11. Equipo de tratamiento térmico.....	35
Figura 12. Diagrama de flujo del método experimental (I).....	42
Figura 13. Diagrama de flujo del método experimental (II)	42
Figura 14. Proceso de manufactura del SSD.....	45
Figura 15. Esquema del reactor usado en la prueba piloto del SSD	46
Figura 16. Reactores de endulzamiento con lecho sólido del Complejo Operativo Muscar	47

Figura 17. Variación de la concentración de H ₂ S en el gas de entrada, salida y tomas laterales del reactor cargado con SSD en la prueba piloto (1200 psig, 40°C).	48
Figura 18. Concentraciones del H ₂ S del SSD en la prueba de demostración (1200 psig, 40°C).....	48
Figura 19. Contenido de agua en el gas en la prueba de demostración (40°C, 1200 psig)	49
Figura 20. Diferencial de presión en el lecho de la prueba de demostración (40°C, 1200 psig).....	50
Figura 21. Fotografía del SSD virgen y de los desechos del tope de la torre en la prueba de demostración.....	50
Figura 22. Variación de la capacidad de adsorción del SSD en la prueba piloto en función de la altura de la torre.....	51
Figura 23. Perfil de azufre en el lecho de SSD	52
Figura 24. Área superficial de los lechos gastados en campo en función de sus contenidos de azufre	54
Figura 25. Tendencias del área superficial de los lechos gastados en campo en función de sus contenidos de azufre.....	55
Figura 26. Capacidad de adsorción de H ₂ S en función del contenido de agua en el SSD	56
Figura 27. Secuencia experimental	59
Figura 28. Variación de la presión del sistema en el tiempo para el SSD virgen (4,00g o 0,9x10 ⁻² lb), a 40°C y 120 psig de H ₂ S.	60
Figura 29. Conversión del H ₂ S en función del tiempo para 4,00g de SSD virgen, a 120 psig H ₂ S y 40°C.....	61
Figura 30. Variación de la rapidez de la conversión con la conversión para 4,00g SSD virgen, a 120 psig H ₂ S y 40°C.....	62

Figura 31. Capacidad de adsorción de H ₂ S del SSD virgen anterior y posterior al tratamiento térmico, en 120 psig H ₂ S y 40°C	63
Figura 32. Variación de la presión en función del tiempo para 1,7g del SSD virgen, en tres ciclos de 120 psig de H ₂ S a 40°C	64
Figura 33. TGA del SSD virgen en nitrógeno a 5 °C/min	66
Figura 34. TGA del SSD virgen y sus residuos de capacidad de adsorción en 120psig H ₂ S, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min	67
Figura 35. TGA del SSD virgen, su primer residuo de capacidad de adsorción en 120psig H ₂ S y la resta de ambos, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min.....	68
Figura 36. TGA del azufre, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min	69
Figura 37. MEB y EDAX del SSD virgen	70
Figura 38. MEB y EDAX del Residuo 1 del SSD virgen en H ₂ S.....	71
Figura 39. MEB y EDAX del Residuo 1 TT del SSD virgen en H ₂ S.....	72
Figura 40. Modelo de reacción gas-sólido (unreacted shrinking core model)	76
Figura 41. Secuencia experimental de los ensayos con el SSD gastado en campo en atmósfera de H ₂ S.....	82
Figura 42. Capacidades de adsorción de H ₂ S del SSD virgen y gastado en campo anterior y posterior al tratamiento térmico, en 120 psig H ₂ S y 40°C (secuencia A) ...	82
Figura 43. TGA del SSD campo y del SSD virgen con sus residuos en H ₂ S, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min	85
Figura 44. Capacidades de adsorción de H ₂ S del SSD virgen y gastado en campo anterior y posterior al tratamiento térmico, en 120 psig H ₂ S y 40°C (secuencia B)	86
Figura 45. Transformación de los óxidos de hierro	87

Figura 46. Secuencia experimental de los ensayos en 120 psig CO ₂	90
Figura 47. Variaciones de la presión del sistema en el tiempo para el SSD virgen (4,00g o 0,9x10 ⁻² lb), a 40°C, 120 psig de H ₂ S y 120 psig de CO ₂	91
Figura 48. Capacidades de adsorción de H ₂ S del SSD virgen y gastado en campo, en 120 psig CO ₂ y 40°C	92
Figura 49. TGA del SSD virgen y campo con sus residuos en CO ₂ , en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min	94
Figura 50. Variaciones de la presión del sistema en el tiempo para el SSD virgen (4,00g o 0,9x10 ⁻² lb), a 40°C, 120 psig de H ₂ S, 120 psig de CO ₂ y en combinación 0,05 psig H ₂ S y 96 psig CO ₂	95
Figura 51. Capacidad de adsorción de H ₂ S del SSD virgen anterior y posterior al tratamiento térmico, en 0,05 psig H ₂ S y 96 psig CO ₂	96
Figura 52. Variación de la presión parcial del gas en función del tiempo para los ensayos de inyección de gas, 40°C, 120 psig H ₂ S y 120 psig CO ₂	97
Figura 53. TGA del SSD virgen con su residuo en mezcla de gases, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min	99
Figura 54. Capacidad de adsorción de H ₂ S del SSD virgen y del SSD campo, en 0,05 psig H ₂ S, 96 psig CO ₂ y 40°C.....	101
Figura 55. TGA del SSD campo y su residuo en mezcla de gases, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min	103
Figura 56. Capacidad de adsorción de H ₂ S del polvo de hierro y del SSD virgen, en 120 psig H ₂ S y 40°C.....	106
Figura 57. TGA SSD virgen en atmósfera inerte y oxidante, 5°C/min.....	108

Figura 58. TGA del SSD virgen y su primer residuo en H ₂ S, en atmósfera inerte y oxidante, 5°C/min.....	109
Figura 59. Capacidad de adsorción de H ₂ S del SSD virgen anterior y posterior al tratamiento térmico a 300°C y 450°C, en 120 psig H ₂ S y 40°C.....	110
Figura 60. Apariencia física del SSD Virgen y sus residuos en H ₂ S, con tratamiento térmico a 300°C y 450°C	130
Figura 61. Ejemplo de difractograma perteneciente al SSD campo	132
Figura 62. Ejemplo de termograma perteneciente al SSD campo.....	133

ABREVIATURAS Y NOMBRES

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
μm	Micrómetro
$^\circ\text{C}$	Grados Celsius
$^\circ\text{F}$	Grados Fahrenheit
A	Secuencia A del SSD campo en H_2S
Å	Amstrong
adim.	Adimensional
B	Secuencia B del SSD campo en H_2S
B.E.T.	Brunauer, Emmett y Teller. Isotherma de adsorción.
CA	Capacidad de adsorción
CaO	Óxido de calcio
CaS	Sulfuro de calcio
cm^3	Centímetros cúbicos
CO_2	Dióxido de carbono
DRX	Difracción o difractograma de rayos X
EDAX	Análisis de energía dispersada de rayos X
Fe_3O_4	Magnetita
FeS_2	Pirita o marcasita
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Melanterita
g	Gramos
GPM	Galones de LGN obtenidos por cada mil pies cúbicos de gas natural en condiciones estándar (1atm, 15°C).
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
Inicial	Muestra en su estado original
K	Grados Kelvin
kg	Kilogramo
l	Litros

lpcm	Libras por pulgada cuadrada manométrica = psig
lb	Libras
lbmol	Libra mol
LGN	Líquidos de gas natural
m ²	Metros cuadrados
Máx.	Máximo
MEB	Microscopía electrónica de barrido
mg	Miligramos
min	Minutos
ml	Mililitros
Mlb	Mil libras
MPCND	Mil pies cúbicos normales por día
MMPCND	Millón de pie cúbico normales por día
pie ³	Pies cúbicos
ppm	Partes por millón en unidades de volumen
psi	Libras por pulgada cuadrada
psia	Libras por pulgada cuadrada absoluta
psig	Libras por pulgada cuadrada manométrica
R	Grados Rankine
Residuo 1	Residuo del primer ensayo de capacidad de adsorción
Residuo 1 TT	Residuo del tratamiento térmico posterior o no a la primera capacidad de adsorción
Residuo 2	Residuo del segundo ensayo de capacidad de adsorción
Sec	Secuestrante
SSC	Secuestrante sólido de H ₂ S comercial
SSD	Secuestrante sólido de H ₂ S en desarrollo por PDVSA-Intevep
TGA	Análisis termogravimétrico o termograma
TM	Toneladas métricas
TT	Tratamiento térmico
v/v	Concentración volumen / volumen
(*)	Sujeto a revisión

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

El gas natural es una mezcla de gases que está conformado principalmente por hidrocarburos, nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y agua, entre otros, y su principal función es servir como combustible doméstico e industrial y como materia prima en la industria. El gas de producción proveniente de yacimientos necesita ser acondicionado con el objeto de darle características comerciales y eliminar contaminantes presentes que ocasionan problemas de operación y dañan las instalaciones. Uno de ellos es el sulfuro de hidrógeno, que es un gas en condiciones ambientales de alta toxicidad y corrosividad.

En la industria se emplean secuestrantes sólidos en torres contactoras, que son compuestos que tienen la capacidad de adsorber H_2S a través de una reacción química, convirtiendo al H_2S en sustancias más seguras y fáciles de disponer. Por su parte, PDVSA-INTEVEP está desarrollando una tecnología propia de remoción de H_2S (SSD), empleando materia prima nacional, que puede competir tanto tecnológica como económicamente con un secuestrante comercial usado en el país. El SSD fue evaluado previamente en una prueba de demostración a escala comercial, en el centro operativo Muscar situado al norte del estado Monagas, no cumpliendo con las expectativas de duración estipuladas, razón por la cual se requirió la realización de nuevos estudios a escala de laboratorio.

A partir de estos resultados, en este proyecto se evaluó el efecto del tratamiento térmico sobre el SSD de H_2S , usando como indicador principal su capacidad de adsorción de H_2S , en vías de la optimización de la tecnología de secuestro sólido de H_2S desarrollada por PDVSA – INTEVEP. Para ello se estudiaron ciertas propiedades físico – químicas de los lechos virgen y gastado en campo, como por ejemplo cambios en la estructura mineralógica a través de difracción de rayos X, morfología con microscopía electrónica de barrido y energía dispersada de rayos X, pérdida de masa con la temperatura con análisis termogravimétricos a $5^{\circ}C/min$, análisis elementales, porosidad y ensayos de capacidad de adsorción de H_2S .

En general, la secuencia experimental general consiste en someter al SSD virgen y gastado en campo a ensayos de capacidad de adsorción por carga con 120 psig de H₂S a 40°C, por 24 horas y en un autoclave de 100ml. Posteriormente, los residuos se tratan térmicamente en una estufa a 300°C, por 24 horas en presencia del aire atmosférico y, nuevamente, se someten a ensayos de capacidad de adsorción de H₂S en las condiciones mencionadas. Cada una de las muestras y residuos obtenidos son analizados según su composición mineralógica, elemental y comportamiento frente a la temperatura.

Adicionalmente, en este trabajo se realizan ensayos de capacidad de adsorción con 120 psig de CO₂ y en una mezcla de gases de 0,05 psig H₂S y 96 psig CO₂ que tratan de representar condiciones operacionales (40ppm H₂S y 8% CO₂ de 1200 psig), con la finalidad de estudiar el comportamiento del SSD en dichas atmósferas.

En este informe se presentan los resultados obtenidos, así como la discusión de los mismos, además de ciertas recomendaciones dirigidas a la investigación y optimización de la tecnología de secuestro sólido SSD.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Venezuela, al norte del estado Monagas, se emplea la tecnología de secuestro sólido de H_2S usando torres contactoras. Actualmente, estas torres laboran con un secuestrante sólido comercial, que tiene una capacidad de adsorción de 0,13 lb H_2S /lb producto, con un costo unitario de 0,47 \$/lb secuestrante, consumiéndose entre 5400 a 10250 Mlb (2450 a 4650 TM) de secuestrante por año. Cabe destacar que existe un problema de disposición final de estos secuestrantes sólidos, debido a que no son reutilizados, convirtiéndose en un problema ambiental. ^[1, 2, 3]

Por su parte, Intevep está desarrollando una tecnología propia de remoción de H_2S (SSD), empleando materia prima nacional proveniente de yacimientos de hierro situados en el Cerro Bolívar, Estado Bolívar, que puede competir tanto tecnológicamente como económicamente con el secuestrante comercial actualmente empleado, teniendo el lecho sólido una capacidad de adsorción de H_2S un 20% superior a la del secuestrante comercial (0,16 lb H_2S /lb SSD) y un primer costo estimado de 0,31\$/lb SSD. ^[1, 3]

Esta tecnología propia de secuestro se evaluó a escala piloto (13 kg de SSD) y a escala comercial o demostración (14.000 kg de SSD) en el centro operativo Muscar situado al norte del estado Monagas. En la prueba piloto realizada en 1998 se observaron indicios que este nuevo producto tecnológico podía operar de una manera satisfactoria en presencia de agua libre. ^[4]

En la prueba de demostración se utilizó una de las cuatro torres destinadas para el proceso de endulzamiento del gas en el país, específicamente, la Unidad Sulfa II del centro operativo Muscar. A partir de datos conocidos de operación como el flujo promedio del gas (22 MMPCND), la concentración de H_2S promedio del gas a tratar (el promedio oscilaba entre 25 y 30 ppm de H_2S), y la capacidad de adsorción promedio del SSD, se estimó la duración de la prueba comercial considerando la reacción completa del lecho sólido en un intervalo de 78 a 97 días. ^[1]

El SSD tuvo un buen desempeño hasta el día 30, fecha en que se observó un incremento rápido en la concentración de salida de H₂S (punto de irrupción del H₂S en el lecho). Por lo tanto no se cumplió con las expectativas de duración estipuladas, existiendo un elevado porcentaje del lecho sin reaccionar (60%).^[1, 4]

Cabe destacar que durante la prueba se drenaron 1232 l de agua acumulada en el reactor^[1], cuyo origen pudo provenir de la reacción y arrastre por la corriente de gas inyectada al tope del equipo. Esto pudo influir en el resultado obtenido en la prueba efectuada en la Unidad Sulfa II.^[1]

A partir de la prueba de demostración efectuada, se consideró la realización de un estudio post-escala comercial en el laboratorio, con la finalidad de evaluar la influencia del agua en el proceso de adsorción de H₂S, además de otros factores que permitieran desarrollar esta tecnología de endulzamiento.^[1]

Uno de los estudios post – escala comercial realizados a las muestras de secuestrante en desarrollo fresco y gastado consistió en evaluar la influencia del agua libre en la adsorción de H₂S por el secuestrante sólido, determinándose que la adición de ciertas cantidades de agua producen un perfil de adsorción sobre el lecho, existiendo un valor máximo de remoción de H₂S.^[5]

A partir de estos resultados, en este proyecto se evaluará el efecto del tratamiento térmico sobre un secuestrante sólido empleado en el secuestro de H₂S, usando como indicador principal su capacidad de adsorción de H₂S, en vías de la optimización de la tecnología de secuestro sólido de H₂S desarrollada por PDVSA – INTEVEP.

Por otra parte, se complementará el estudio con la caracterización de los lechos a través de análisis termogravimétricos (TGA), elementales, morfológicos empleando una microscopía electrónica de barrido y mineralógicos usando la técnica de difracción de rayos X, que permitan detectar los cambios estructurales de los lechos en función de la temperatura, que influyan en la adsorción del sulfuro de hidrógeno, y proponer modelos preliminares de la transformación de los lechos saturados con H₂S.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre lechos sólidos utilizados en la remoción de H₂S en corrientes de gas natural.

Objetivos específicos:

- Evaluar la influencia del tratamiento térmico en la capacidad de adsorción de H₂S, en la composición y características superficiales de secuestrantes sólidos.
- Identificar mecanismos preliminares del proceso de adsorción de H₂S por lechos sólidos.
- Determinar la capacidad de adsorción de H₂S de secuestrantes sólidos virgen y usado en campo, en atmósferas de H₂S, CO₂ y en condiciones representativas de operación (40°C, 8% CO₂ y 40 ppm H₂S).
- Caracterizar al secuestrante virgen y usado en campo junto con sus residuos de capacidad de adsorción y tratamiento térmico a través de técnicas analíticas que estudian propiedades físicas, químicas y superficiales de los lechos.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

1. Procesamiento general del gas natural:

El gas natural es una mezcla de gases que se encuentra asociado al petróleo en sus yacimientos y se extrae junto con él en los procesos de producción de pozos. Está conformado principalmente por metano, etano, propano, butano, hidrocarburos más pesados, nitrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, helio, argón, mercurio, mercaptanos y agua, y su principal función es servir como combustible doméstico e industrial y como materia prima en la industria. ^[6]

Este gas ocupa el tercer lugar en el mundo entre las fuentes de energía primaria más utilizadas y representa el 23% del consumo energético a escala mundial. ^[7]

En el país existen enormes reservas de gas natural, asociadas y no asociadas con yacimientos de petróleo crudo. En los últimos años se han encontrado nuevas reservas en la región nororiental tanto en el continente como costa afuera, que hacen ascender las ya probadas a 3,9 billones de metros cúbicos de gas natural, ubicando al país en el séptimo lugar a nivel mundial. El gas natural producido en el país se destina para el consumo interno y, en un futuro próximo, para la exportación en el mercado internacional. ^[8]

Como ejemplo de las proporciones de los compuestos existentes en el gas, se reporta la Tabla 1 que contiene la composición del gas natural presente al norte del estado Monagas.

En la Tabla 1 se aprecia una proporción variable de metano en la mezcla gaseosa entre 63% y 76%, dependiendo de donde proceda la corriente de gas. Además, se tiene un intervalo de variación de la composición de H₂S entre 16 y 110 ppm y de CO₂ entre 4 y 8% para el gas procesado al norte de Monagas.

El propano y los componentes más pesados que están presentes en el gas natural se suelen extraer de la mezcla para formar el LPG (gas licuado de petróleo: mezcla de propano y butano parcial o totalmente licuada bajo presión)^[9] y la gasolina blanca. El primero se vende en garrafas y se utiliza para propósitos domésticos, así como para el automovilismo; la gasolina blanca tiene propósitos múltiples para usos industriales y domésticos y se utiliza como base para la preparación de las gasolinas de motor.^[10]

Tabla 1. Composición molar (%) del gas natural del norte del Edo. Monagas

Componentes	Musipán	Furrial	Carito	Complejo Operativo Tejero
N ₂	0,39	0,29	0,20	0,47
CO ₂	3,97	4,15	5,37	8,30
C1	77,83	70,95	75,91	63,35
C2	8,44	10,51	9,70	13,80
C3	5,39	8,35	4,81	8,46
IC4	0,78	1,02	0,91	1,88
NC4	1,60	2,72	1,48	2,54
IC5	0,48	0,76	0,43	0,58
NC5	0,43	0,65	0,35	0,37
C6 ⁺	0,69	0,60	0,84	0,24
C3 ⁺ (GPM)	2,88	4,25	2,75	4,20
H ₂ S (ppm)	106	110	16	30

Un punto importante a resaltar es la riqueza del gas natural. Este parámetro se mide en GPM y se define como: galones de LGN (líquidos de gas natural)^[11] que se pueden obtener por cada mil pies cúbicos de gas natural medidos en condiciones estándar (1 atm, 15°C). Con técnicas convencionales se puede extraer LGN de un gas natural que contenga un GPM igual o superior a 2,5. Sin embargo, con nuevas tecnologías se pueden aprovechar corrientes de hasta GPM = 1,5.^[10, 12]

En la industria se procesa el gas natural con el objetivo de llevarlo a especificaciones de gas a ventas. En la Figura 1 se muestran las etapas de procesamiento del mismo. ^[13]

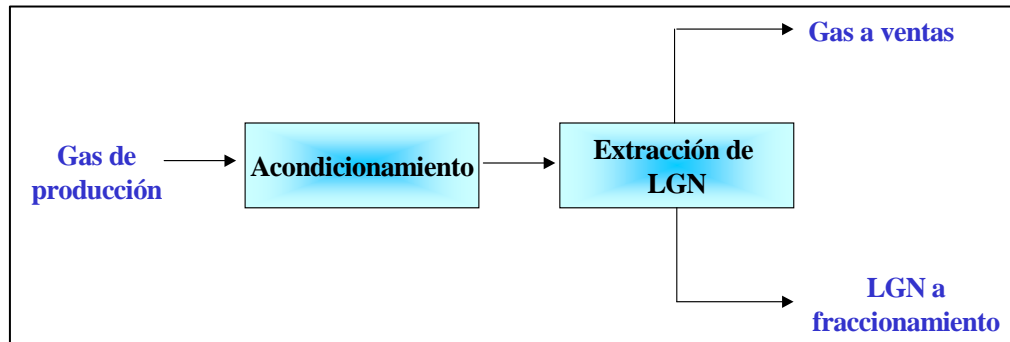


Figura 1. Esquema general de procesamiento del gas natural

El gas de producción proveniente de yacimientos necesita ser acondicionado con el objeto de darle características comerciales y eliminar contaminantes presentes que ocasionan problemas de operación y dañan las instalaciones, entre los que se pueden mencionar: los componentes corrosivos, los que reducen el poder calorífico y los que forman depósitos sólidos a bajas temperaturas. Este gas se procesa en centros operativos y en estaciones según su presión, riqueza, acidez, contenido de agua y volumen manejado. ^[13]

El **fenómeno de corrosión** consiste en una destrucción de metales y aleaciones por interacción del tipo químico o electroquímico con el medio ambiente que los rodea, con la cual los metales pasan a formas más estables (óxidos o sales), provocando que pierdan parcial o totalmente sus propiedades mecánicas y físicas para lo cual fueron diseñados. ^[14] La corrosión puede ser minimizada removiendo los componentes corrosivos a través de procesos de endulzamiento del gas o puede ser controlada dosificando inhibidores de corrosión, que protegen las tuberías e instalaciones de acero inoxidable y acero al carbón contra la corrosión. ^[15]

Entre los componentes corrosivos presentes en el gas de producción se encuentran el sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono. El **sulfuro de hidrógeno** es un gas en condiciones ambientales que además es altamente tóxico. Proviene principalmente de la

descomposición de compuestos azufrados en materiales orgánicos y por la acción de bacterias sulfato - reductoras. Este gas es soluble en agua en 2,9% v/v a 20 °C y 1 atm. [16, 17]

El H₂S, junto con el dióxido de carbono, debe ser removido de acuerdo a las normativas ambientales, como por ejemplo para evitar su combustión a SO₂ que es el componente principal de la lluvia ácida; además debido a su propiedad corrosiva sobre las tuberías y a exigencias establecidas por los procesos aguas abajo (máximo 4 ppm de H₂S). [18, 2, 16]

Dentro de la etapa de acondicionamiento de la Figura 1 también se contempla la deshidratación del gas, que consiste en la eliminación de agua que acelera los procesos de corrosión. En este proceso usualmente se emplean glicoles, como por ejemplo TEG, o adsorbentes sólidos, como alúmina o tamices moleculares. [19]

Seguidamente, se separan del gas los hidrocarburos más pesados que el metano y etano, destinándose como materias primas básicas para la industria petroquímica. Esto se realiza a condiciones criogénicas, donde se recuperan los hidrocarburos más pesados, mediante la condensación de estos componentes a bajas temperaturas y por medio de la destilación fraccionada de los líquidos condensados. Otras etapas complementarias son el fraccionamiento de los hidrocarburos recuperados y la conversión del sulfuro de hidrógeno a azufre. [19]

2. Procesos de endulzamiento del gas natural:

En la industria existen diversos métodos de endulzamiento del gas natural, establecidos según la cantidad de gas a tratar, el contenido de H₂S en la corriente, en el caso de su remoción y especificaciones requeridas para el uso final del gas. Estos procesos son: [2]

- Absorción física o química con líquidos: Esta se emplea para el tratamiento de grandes cantidades de H₂S (superiores a 100 ppm) y cuando la remoción de CO₂ se justifica. Posteriormente, el H₂S es recuperado y convertido a azufre elemental. [2, 16]

Un ejemplo de este método constituye la tecnología de aminas regenerables, la cual es uno de los procesos más antiguos y más comúnmente empleados a nivel mundial. Esta tecnología se basa en la absorción de H_2S por una amina en una torre contactora. Luego, la solución de amina rica en H_2S se regenera para recircularse a la absorción, y el H_2S separado se procesa en unidades de una refinería donde primeramente se realiza una combustión parcial del mismo para generar una proporción adecuada de H_2S y SO_2 , que inmediatamente se hacen reaccionar catalíticamente para generar azufre elemental. Esta conversión catalítica de distintos compuestos de azufre en azufre elemental de alta pureza se conoce como proceso "Claus". [19]

En la Figura 2 se puede observar un proceso típico de endulzamiento con aminas.

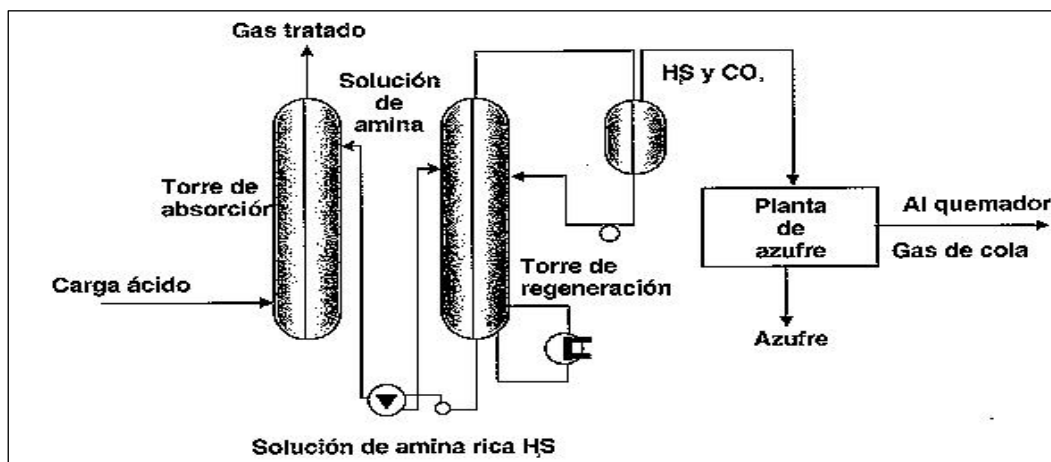


Figura 2. Diagrama esquemático de un proceso típico de endulzamiento con aminas

[20]

- Adsorción con sólidos o líquidos no regenerables: Estos compuestos son denominados secuestrantes y convierten el H_2S en componentes sulfurados más fáciles y seguros de disponer. Se emplean cuando las concentraciones de H_2S son menores a 100 ppm y para el tratamiento de corrientes de gas de bajo volumen (de 40 a 125 MMPCND). Estos secuestrantes pueden ser líquidos y sólidos. [21]

2.1. Secuestrantes líquidos:

Poseen como fase activa aminas no regenerables, nitritos, triazinas y otros componentes. Se emplean para volúmenes de gas inferiores a 60 MMPCND. ^[22]

En caso que el secuestrante líquido posea triazina ($C_3H_6R_3N_3$) como fase activa, el mecanismo de reacción sugiere primero una protonación de los nitrógenos existentes en el anillo de la triazina, a partir de un ion hidrógeno proveniente de la molécula de H_2S . ^[23]

Seguidamente, ocurre una sustitución de los átomos de nitrógeno por iones sulfuro (dos átomos generalmente), produciéndose compuestos cíclicos posiblemente solubles en agua y biodegradables, además de la formación de aminas. Este proceso hace que la molécula de secuestrante se vaya saturando de azufre, disminuyendo el contenido de sulfuro de hidrógeno presente en el medio. ^[23, 24]

La reacción química general de secuestro de H_2S que engloba lo anterior es la ilustrada en la Figura 3:

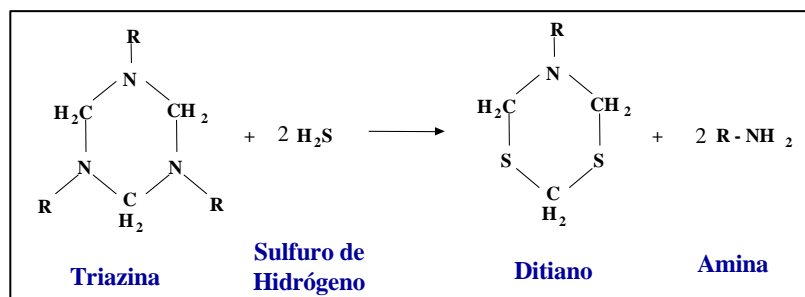


Figura 3 . Reacción general de secuestro de H_2S con Triazina. ^[23]

En campo, los secuestrantes líquidos se aplican en diversos métodos, siendo los dos más comúnmente usados los siguientes: (Figura 4)

- Aplicaciones en batch de secuestrantes líquidos en torres contactoras: en este método se coloca una dosis de líquido en la torre, el cual secuestra el H_2S contenido en el gas que fluye continuamente a través del equipo. ^[25]

- Inyección directa continua de secuestrante líquido: consiste en la instalación de una bomba de inyección, un medio de introducción del agente secuestrante dentro de la tubería de gas natural, una longitud de tubería que permita el mezclado y un equipo de separación aguas abajo para eliminar el exceso de secuestrante y de productos de reacción del gas. [25]

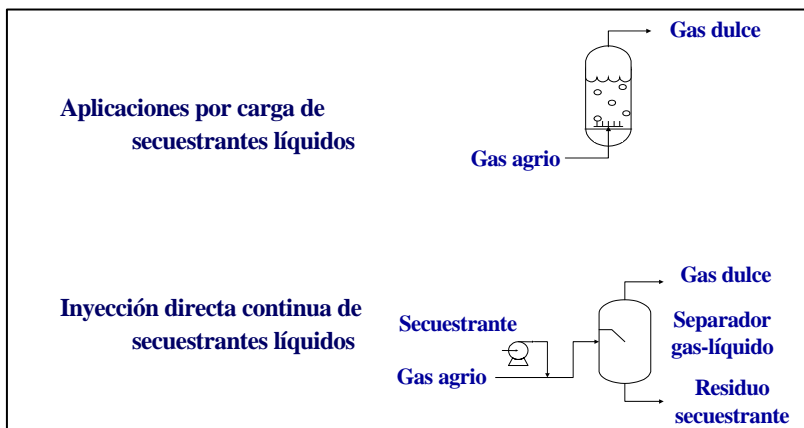
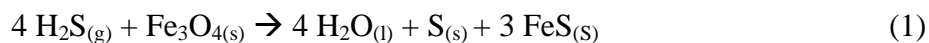


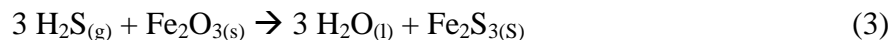
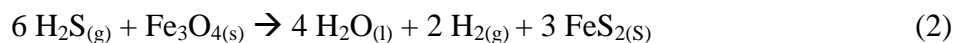
Figura 4. Métodos de aplicación de secuestrantes líquidos de H₂S en campo [25]

2.2. Secuestrantes sólidos:

Están formados por óxidos metálicos, como el óxido de hierro, generalmente soportados en un material inerte como cerámica o fibra de vidrio. Se presentan en forma granulada, con la finalidad de aumentar la superficie activa para la transferencia de masa con el H₂S y son empleados para volúmenes de gas inferiores a 125 MMPCND. [5, 26]

En la remoción de H₂S por parte de los secuestrantes sólidos, primero se produce un fenómeno de adsorción entre el gas y el lecho, donde las partículas gaseosas quedan retenidas en la superficie del sólido, debido a fuerzas de atracción, ocurriendo posteriormente una reacción química. En el caso de un secuestrante con base en óxidos de hierro se pueden presentar algunas de las reacciones químicas expuestas a continuación: [5, 22, 27]





Cabe destacar que los pasos que posiblemente controlan la velocidad de reacción global del sistema gas – sólido son los siguientes: ^[28]

- a) La transferencia de masa a través de la capa gaseosa que rodea una partícula.
- b) La difusión de los gases a través de los poros intraparticulares.
- c) La difusión de los gases a través de la capa de sulfuro formado.
- d) La reactividad intrínseca en la interfase sulfuro – secuestrante fresco.

Según estudios previos se predice que los pasos determinantes de la reactividad global de los secuestrantes suelen ser la reactividad intrínseca y la difusión de los gases a través de la capa sulfuro. ^[28]

A continuación se presenta una breve descripción mineralógica de los óxidos y sulfuros involucrados en las reacciones de secuestro de H_2S (reacciones (1), (2) y (3)):

- Magnetita (Fe_3O_4): óxido de hierro de estructura espinela que está basado en la distribución de los oxígenos en un empaquetamiento aproximadamente cúbico compacto, proyectada a lo largo de planos [111] en la estructura inversa de la espinela. Su color es negro de hierro. Puede actuar como un imán natural. Es una mena corriente del hierro. ^[29]
- Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$): óxido de hierro de estructura tipo espinela invertida. Está basado en un empaquetamiento cúbico de oxígenos a lo largo de la dirección [111]. Se forma por la transformación de la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) en presencia de materia orgánica, por la oxidación de la magnetita y por la deshidroxilación de la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$). Su color es rojo a café. ^[30, 31, 32]

- Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$): es un óxido de hierro perteneciente al grupo de las hematites. Está basado en un empaquetamiento compacto hexagonal de oxígenos con los cationes en coordinación octaédrica entre ellos. Es de color castaño y rojizo. ^[29]
- Compuesto FeS_2 : disulfuro de hierro que puede presentarse bajo dos fases: pirita y marcasita. La pirita es el sulfuro más corriente y extendido en la Tierra. Se altera fácilmente a óxidos de hierro, normalmente limonita. Sin embargo, es mucho más estable que la marcasita. Sus cristales son isométricos de color amarillo latón pálido. Se descompone a temperaturas inferiores a 687°C . ^[29, 33]

La marcasita es un sulfuro de hierro de cristales ortorrómbicos de color amarillo bronce pálido. La evidencia experimental indica que la marcasita es metaestable respecto a la pirita y la pirrotita (Fe_{1-x}S) por encima de unos 157°C . Este compuesto se disgrega normalmente con más facilidad que la pirita, con la formación de sulfato ferroso (melanterita $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) y ácido sulfúrico. Se descompone a temperaturas cercanas a 227°C . ^[29, 33]

- Compuesto FeS : sulfuro ferroso que puede presentarse bajo dos fases: troilita y amorfa. El color de la fase troilita es café oscuro y su estructura es del tipo nicolita. Se descompone a una temperatura superior a 137°C . ^[33]
- Compuesto Fe_2S_3 : sulfuro férrico de forma amorfa o cristalina. La forma cristalina es amarillo verdosa y tiene una estructura tipo spinel. Se descompone entre 77 y 177°C . ^[33]

3. Aplicación de secuestrantes sólidos en campo:

En referencia al proceso de contacto de un secuestrante sólido con el gas, a nivel de campo se emplea generalmente el arreglo mostrado en la Figura 5.

La aplicación en batch de secuestrantes sólidos en torres contactoras consiste en colocar un lecho fijo de secuestrante a través del cual fluye continuamente el gas agrio. [25]

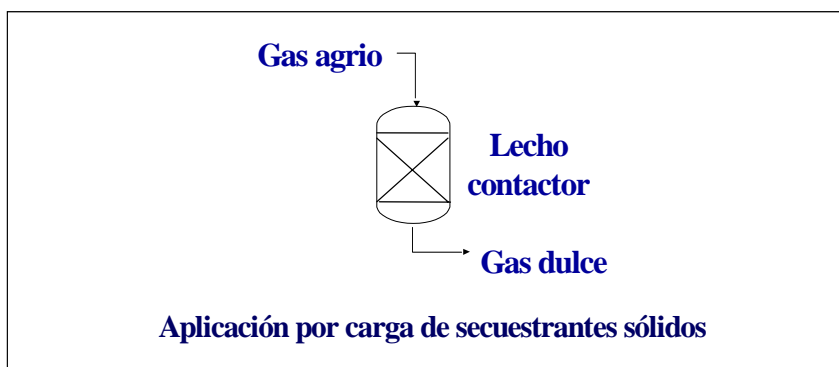


Figura 5. Forma usual de aplicación de secuestrantes sólidos de H_2S en campo

En esta disposición, el gas se circula en forma descendente dentro del reactor, ya que estudios mostraron que este arreglo permitía minimizar las canalizaciones en el lecho que, generalmente, disminuyen la eficiencia del proceso de endulzamiento del gas natural. [34]

En los sistemas de secuestrantes sólidos se tiene que el gas de alimentación entra primero a un separador (para remover los líquidos) y a un filtro para eliminar cualquier partícula extraña, como arena, sales y otros. Posteriormente, entra a la torre contactora y dependiendo del tamaño de la torre, el secuestrante se dispondrá en varios lechos separados por un material inerte como cerámica o fibra de vidrio. [35]

La dinámica de la adsorción de H_2S por el secuestrante sólido en una torre contactora es la siguiente: inicialmente el gas ácido es adsorbido en la parte superior del lecho, reaccionando con las partículas constituyentes del sólido secuestrante, y el resto del fluido sin el adsorbato atraviesa el resto de la torre. Cabe señalar que como la reacción del gas con el secuestrante ocurre, principalmente, en la superficie de las partículas, éstas se van consumiendo de afuera hacia adentro del sólido, surgiendo una capa de productos de reacción constituida por sulfuros de hierro, si el secuestrante está hecho con base en óxidos de hierro (reacciones (1), (2) y (3)). En consecuencia, los núcleos de las partículas

permanecen en su forma activa, es decir, compuestos por magnetita (Fe_3O_4). Este comportamiento se ilustra en la Figura 6. ^[5, 36]

Posteriormente, cuando el adsorbente se satura en la entrada del equipo, la zona de adsorción se traslada a lo largo del lecho, como se puede observar en la Figura 7. ^[5, 36]

En la medida en que una mayor cantidad de gas fluye a lo largo de la torre, la adsorción procede y la zona de saturación se mueve hasta alcanzarse el punto de irrupción o “breakthrough point”, el cual corresponde al tiempo en que la concentración del gas a la salida del lecho comienza a incrementarse rápidamente. Si el fluido continúa pasando a través del secuestrante, la concentración de salida se convierte sustancialmente en la misma que la concentración de entrada. En esta situación se puede decir que el lecho está completamente saturado del adsorbato. ^[36]

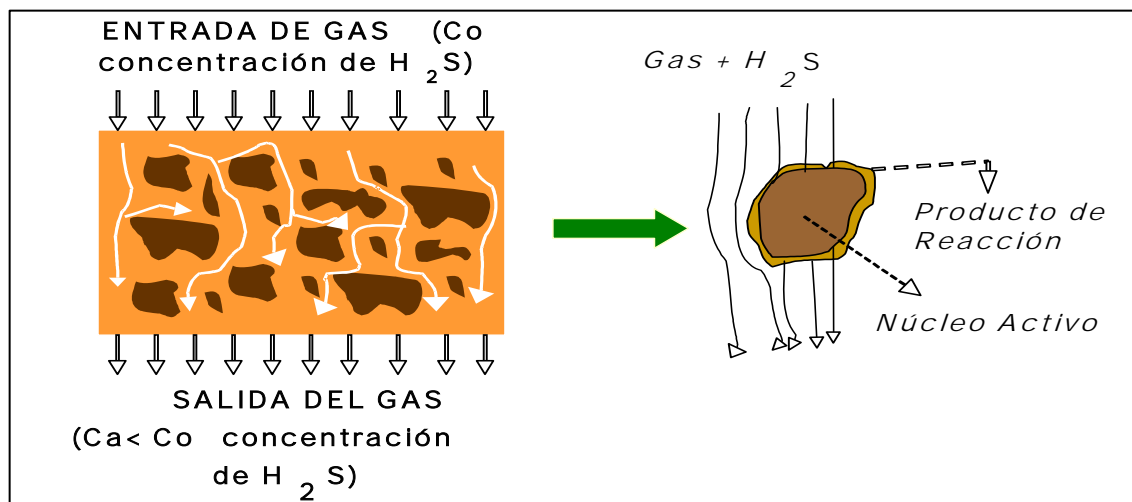


Figura 6. Esquema del proceso de remoción de H_2S por secuestrantes sólidos dispuestos en lechos fijos ^[35]

Cabe destacar que la concentración de saturación es una función de los materiales involucrados y de la temperatura de operación, mientras que el punto de irrupción depende de las condiciones de operación, como por ejemplo la concentración del gas entrante, el flujo volumétrico y la profundidad del lecho sólido. Entonces, se puede decir que el

contacto entre el secuestrante sólido y el gas H_2S y la frecuencia del mismo son los factores con mayor influencia sobre la eficiencia del proceso de endulzamiento. [36]

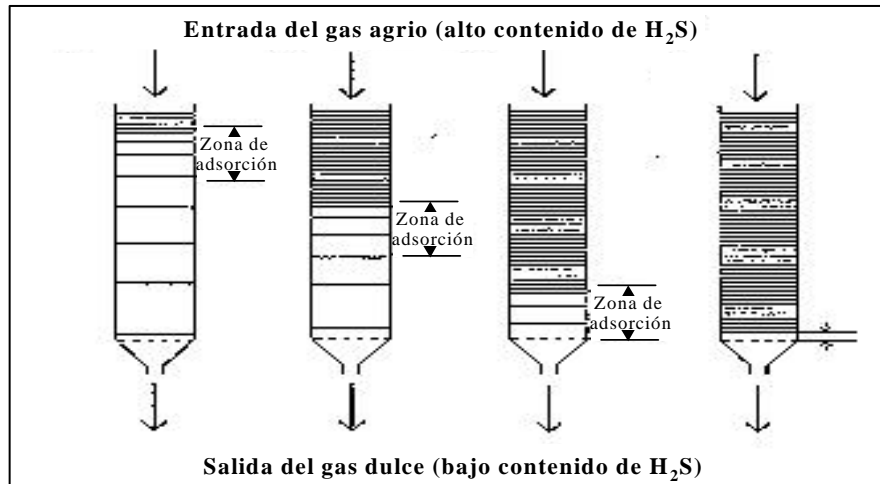


Figura 7. Saturación en función del tiempo de un secuestrante sólido de H_2S [5]

En virtud que la saturación completa del lecho implica la obtención de gases con cantidades de H_2S fuera de especificación, en el campo se efectúan múltiples paradas para cambiar el secuestrante gastado por secuestrante fresco. Es común observar sistemas de torres contactoras en paralelo en una configuración denominada lead-lag (Figura 8), que minimiza el tiempo muerto asociado a los cambios de los lechos, de manera que cuando una torre se encuentre operando, en la otra se está renovando el secuestrante en cuestión. [5]

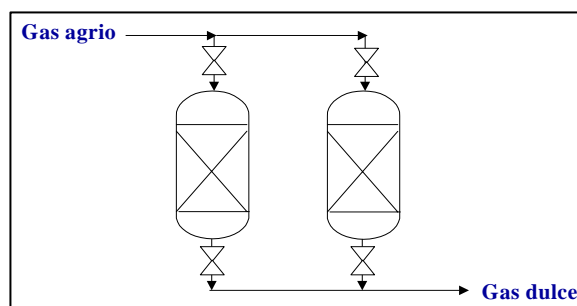


Figura 8. Configuración Lead-Lag de lechos sólidos

Por otra parte, estudios previos verifican que el mayor desgaste del sorbente o lecho sólido ocurre primordialmente debido a los cambios en su composición durante la transformación química y no por fuerzas mecánicas derivadas del contacto gas - sólido. [37]

4. **Proceso de adsorción:**

Los sistemas heterogéneos poseen una interfase entre las fases involucradas, donde se llevan a cabo interacciones del tipo químico y físico. Una de estas interacciones se presenta en la adsorción, que es un proceso de contacto gas – sólido, en el cual las partículas gaseosas se mantienen un tiempo adheridas a la superficie del sólido y posteriormente se desprenden, volviendo a la fase gaseosa, lo que se conoce como desorción. Si el sistema se encuentra en equilibrio, las velocidades de los procesos de adsorción y desorción se igualan. [38]

El fenómeno de adsorción se produce con desprendimiento de energía, siendo un proceso exotérmico. El calor liberado por mol de gas adsorbido recibe el nombre de calor de adsorción y depende de varios factores como la naturaleza del sólido y de la partícula gaseosa, la temperatura a que se efectúa la adsorción y el lugar en la superficie donde llega la partícula. [38]

Cabe destacar que existen dos tipos de procesos de adsorción: la fisisorción o adsorción física, que corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre la partícula gaseosa y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. El proceso restante se conoce como quimisorción o adsorción química, que corresponde a una interacción de tipo químico, en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química. [38]

En una adsorción, la concentración del gas en la superficie del sólido depende de la presión de la fase gaseosa, temperatura, extensión de la superficie y de la naturaleza del

sistema reaccionante. Para determinar la concentración lo más frecuente es mantener la temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones, obteniéndose así una “isoterma de adsorción”.^[38]

La forma de la isoterma de adsorción se relaciona con el tipo de adsorción ocurrida, bien sea física o química, de manera que una isoterma experimental se puede representar en cinco tipos característicos observados por el científico Brunauer (Figura 9).^[38, 36]

La isoterma tipo I (Langmuir) representa un sistema donde la adsorción se produce a través de la formación de una monocapa y expresa una adsorción química (ej. la isoterma obtenida en la adsorción de oxígeno sobre carbón activado a -183°C). Las demás curvas representan distintos casos de adsorción física o intermedias.^[36, 39]

La isoterma tipo II (B.E.T.) indica la formación de multicapas indefinidas por encima de la monocapa (ej. la adsorción de vapor de agua en carbón negro a 30°C produce una isoterma tipo II). La isoterma tipo III es obtenida cuando la cantidad de gas adsorbido se incrementa sin límite hasta que su saturación relativa se aproxima a la unidad. La forma cóncava de la isoterma es causada debido a que el calor de adsorción de la primera capa es inferior al calor de condensación debido a la interacción molecular en la monocapa (ej. este tipo de isoterma se obtiene en la adsorción de bromo sobre sílica gel a 20°C). La isoterma tipo IV es una variación de la isoterma tipo II, pero con la formación de una multicapa finita (ej. la adsorción de vapor de agua en carbón activado a 30°C). Por último, la isoterma tipo V es una variación de la tipo III (ej. adsorción de vapor de agua sobre carbón activado a 100°C).^[36]

Con el objeto de interpretar un proceso de adsorción según los cinco tipos de isotermas de Brunauer, se han sugerido ecuaciones empíricas y algunos modelos que tratan de explicar el mecanismo de adsorción. Entre las isotermas más empleadas se encuentran la isoterma de Langmuir y la isoterma B.E.T.^[38]

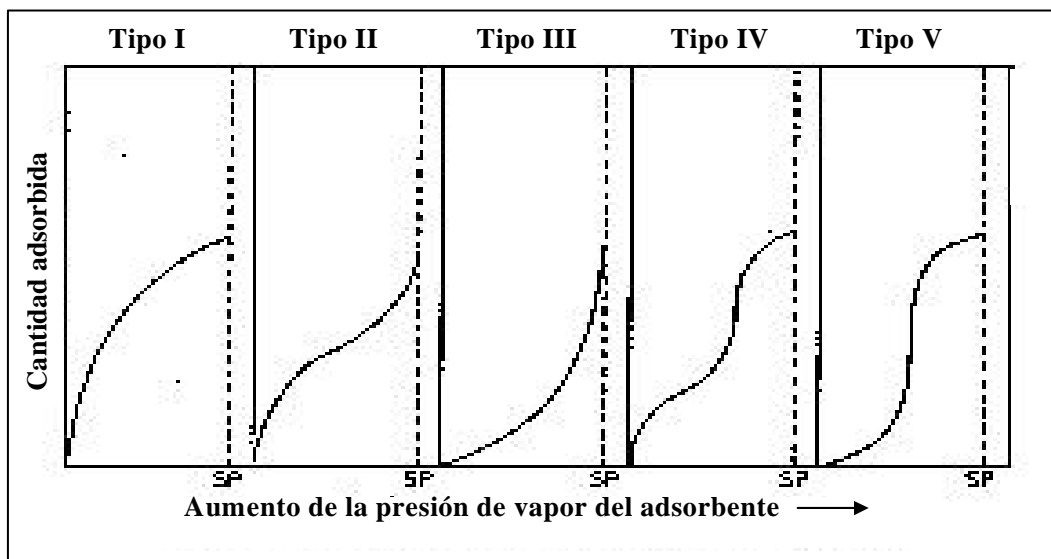


Figura 9. Tipos de isotermas de adsorción observadas por Brunauer ^[36]

4.1. Isoterma de Langmuir:

Formulada en 1918, fue el primer modelo importante que trató de interpretar el proceso de adsorción. Esta isoterma expresa una quimisorción. La teoría de Langmuir puede resumirse en los siguientes postulados: ^[38]

- a) Cada partícula al adsorberse en la superficie está unida a un sitio activo y cada sitio acepta sólo una partícula.
- b) La adsorción es un proceso dinámico, constituido por dos acciones opuestas: condensación de partículas en la superficie y evaporación de ellas hacia la fase gaseosa; cuando la velocidad de estos dos efectos se igualan, se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión permanece invariable.
- c) La interacción del gas con el sólido es igual en todos los sitios de adsorción, lo cual supone una superficie energéticamente homogénea.
- d) No hay interacción entre las partículas adsorbidas.

- e) El número de partículas gaseosas en la superficie es proporcional a la presión.
- f) La adsorción y desorción son activadas: las partículas necesitan vencer una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse.

La isoterma de Langmuir puede escribirse por la ecuación (I): ^[38]

$$\theta_i = \frac{K_i.P_i}{1 + \sum K_i.P_i} \quad (I)$$

Donde:

K_i : Constante de equilibrio de adsorción (1/Pa).

P_i : Presión parcial del adsorbato i (Pa).

θ_i : Fracción de superficie cubierta por la especie i gaseosa (adim).

La ecuación (I) puede expresarse igualmente de la siguiente forma: ^[38]

$$V_{ad} = \frac{V_m.K.P}{1 + K.P} \quad (II)$$

Donde:

V_{ad} : masa de adsorbato fijado sobre el sólido (kg).

V_m : Masa adsorbida de gas al completarse una monocapa sobre la superficie del sólido (kg).

4.2. Isoterma B.E.T.:

Su nombre deriva de las iniciales de los apellidos de sus autores: Brunauer, Emmett y Teller. Responde a un modelo semejante al de Langmuir extendido a una adsorción en multicapas. Los postulados básicos del modelo B.E.T. se pueden resumir en los siguientes:

[38]

- a) La adsorción del gas en la superficie del sólido se efectúa en multicapas. Existen simultáneamente capas con una, dos o más moléculas.
- b) La superficie cubierta con una, dos o más capas es constante. Las áreas de los distintos aglomerados son invariables. Por ejemplo, si se evapora una partícula de un área A_2 (capa bimolecular), de inmediato debe condensarse otra partícula sobre la monocapa con área A_1 . En esta forma, las áreas A_1 y A_2 no se modifican.
- c) En el equilibrio, la velocidad de condensación en el aglomerado de i capas es igual a la velocidad de evaporación desde el aglomerado de $i+1$ capas.
- d) El calor desprendido al adsorberse la primera capa de moléculas corresponde al calor de adsorción, y los calores producidos al adsorberse la segunda capa sobre la primera, la tercera sobre la segunda y así sucesivamente, son iguales entre sí y al calor de condensación del vapor.
- e) La superficie del sólido es energéticamente homogénea y las interacciones laterales son despreciables.

La ecuación que representa el modelo B.E.T. es la ecuación (III): ^[38]

$$V_{ad} = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P^* - P) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P / P^*]} \quad \text{(III)}$$

Donde:

C : Constante que expresa la energía de adsorción (adim).

P : Presión parcial del adsorbato (Pa).

P^* : Presión de vapor del adsorbato líquido (Pa).

Es importante resaltar que con una isoterma tipo B.E.T. se puede determinar el área superficial y el volumen de los poros presentes en un sólido. ^[40]

Por otra parte, existen otros tipos de isothermas, como por ejemplo las isothermas de Frumkin y de Temkin. La primera supone que la energía libre es independiente del grado de recubrimiento en el proceso de adsorción, siendo su ecuación ^[41]:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} \cdot e^{\frac{r \cdot \theta}{R \cdot T}} = K_o \cdot C_a \cdot e^{\frac{E \cdot F}{R \cdot T}} \quad (IV)$$

Donde:

Ca: Concentración del adsorbato en la solución (mol/m³).

E: Potencial (V).

F: Constante de Faraday (C/mol).

Ko: Constante de adsorción en el equilibrio (m³/mol).

r: Velocidad de cambio de la energía libre de adsorción con el grado de recubrimiento (J/mol).

R: Constante universal de los gases (J/mol.K).

T: Temperatura (K).

Cabe destacar que la isoterma de Langmuir es un caso especial de la isoterma de Frumkin cuando el parámetro *r* es igual a 0. ^[41]

Por otro lado, la isoterma de Temkin supone que la superficie del adsorbente está conformada por un gran número de pequeñas regiones, que en cada una de las cuales es aplicable la isoterma de Langmuir, pero con la energía libre estándar incrementándose en pequeñas cantidades. La isoterma de Temkin en su forma aproximada es la siguiente: ^[41]

$$\theta = \frac{1}{f} \cdot \ln(K_o \cdot C_a) \quad (V)$$

Donde:

f : coeficiente de heterogeneidad energética de la superficie (adim).

5. Factores que influyen en el secuestro de H₂S:

La remoción de H₂S del gas natural en operación por lechos sólidos y por secuestrantes líquidos se encuentra influenciada por los siguientes factores:

- El contenido de H₂O: agentes secuestrantes basados en óxidos de hierro requieren que el gas esté saturado con agua para prevenir la deposición de productos sólidos no deseados. Por otra parte, la presencia de agua en el gas por condensación y arrastre intensifica el fenómeno de corrosión en las líneas de transporte. Por ello es requerido deshidratar el gas endulzado para alcanzar las especificaciones de venta (contenido máximo de agua de 6 lbH₂O/MMPCND).
[26, 25]
- El contenido de CO₂: la presencia de CO₂ en el gas a tratar influye en la remoción de H₂S, ya que existe una competencia de interacciones del CO₂ y del H₂S, si el secuestrante presenta afinidad por ambos compuestos. [21]
- Temperatura: bajas temperaturas disminuyen la velocidad de la reacción de remoción de H₂S, afectando la eficiencia del sistema. [25]
- Presión: la remoción se dificulta a bajas presiones, ya que disminuye la presión parcial de H₂S para una concentración dada, proporcionando un decrecimiento en la solubilidad del gas en el líquido (en caso de secuestrantes líquidos). [25]
- Variaciones en la velocidad de flujo: la remoción de H₂S disminuye cuando la velocidad del gas es reducida, ya que existe una menor turbulencia y, por lo tanto, desmejora la transferencia de masa. [25]

Por otra parte, se ha estudiado la influencia de diversos factores en la remoción de H_2S llevada a cabo en el proceso de gasificación integrada en ciclo combinado (GICC). Este proceso consiste en la generación de energía eléctrica a partir de la combustión de residuos de naturaleza orgánica. El éxito y comercialización de esta tecnología depende en gran forma del uso de sorbentes de H_2S con base en óxidos metálicos, que sean regenerables a elevadas temperaturas, que soporten miles de ciclos de sulfurización (350°C – 550°C) / regeneración y que tengan gran resistencia al desgaste. ^[37]

Como resultado del estudio mencionado se obtuvieron las siguientes conclusiones:
[37, 42]

- La remoción de H_2S se incrementa con la cantidad del sorbente, hasta llegar a una cantidad de masa donde se estabiliza la remoción.
- El aumento de la humedad presente en el sorbente incrementa la remoción de H_2S por debajo de la concentración de equilibrio. Sin embargo, este equilibrio aparenta ser independiente de la cantidad de humedad.
- La remoción de H_2S en el equilibrio se incrementa con la temperatura de reacción y requiere un mayor tiempo de reacción para temperaturas inferiores.
- La reactividad del sorbente en la sulfurización se rige según una cinética de Arrhenius, donde la reactividad disminuye con el descenso de la temperatura.
- Partículas del sorbente de menor tamaño remueven mayor cantidad de H_2S en comparación con partículas de mayor tamaño, a concentraciones inferiores al equilibrio. Sin embargo, el tamaño de partícula del sorbente no afecta la concentración de H_2S en el equilibrio.
- La transferencia de masa de H_2S en los poros del sorbente aparenta ser el paso limitante de la adsorción de H_2S por el lecho sólido a la temperatura estudiada (350°C).

- La velocidad de reacción depende de la masa del sorbente, teniéndose la siguiente cinética:

$$-r_A = k_A \cdot C_A^\alpha \cdot M_S^\beta \quad (\text{VI})$$

Donde:

$-r_A$: Velocidad de reacción de H₂S (mol/(cm³.s)).

C_A : Concentración de H₂S (mol/cm³).

M_S : Cantidad del sorbente (g/cm³).

k_A : Constante cinética de términos de la desaparición de H₂S (cm^{3.(\alpha+\beta-1)}/(mol^(\alpha-1).g^(\beta).s)).

α : Orden de reacción respecto a la concentración de H₂S (adim).

β : Orden de reacción con respecto a la cantidad del sorbente (adim).

6. Reuso y disposición final del lecho:

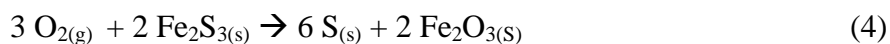
Una vez gastado el secuestrante sólido en una operación de adsorción en torres contactoras se pueden plantear tres vías que se basan en la operación, disposición y uso final del mismo, siendo las siguientes:

- Invertir la dirección del flujo de gas en el lecho durante la operación, con la finalidad de aprovechar al máximo las zonas inferiores del lecho sin reaccionar en la torre. Para ello se requiere, en primera instancia, la evaluación de la capacidad residual de adsorción de H₂S a escala de laboratorio.
- Desechar el lecho, con lo cual se requiere la búsqueda de una disposición amigable al medio ambiente, o usarlo como insumo en otras industrias, como por ejemplo la industria cementera. ^[1]
- Reusar el lecho, mediante la regeneración de un lecho gastado en campo. Para esto se requiere la realización de análisis cinéticos, de estudios de diferentes vías

de regeneración, así como la determinación de la factibilidad económica de los distintos procesos.

En otros procesos de regeneración de adsorbentes en la industria, suele emplearse circulaciones de aire caliente con el objeto de desorber el compuesto retenido.

El aire empleado contiene oxígeno, el cual puede ocasionar la formación de azufre elemental en lechos de secuestrantes basados en óxidos de hierro empleados en el secuestro de H₂S. El azufre tapona el lecho e incrementa la caída de presión en la columna, pudiendo inundarla y acortar, por ende, el tiempo de vida del secuestrante. La reacción de formación de azufre es la siguiente: ^[5, 25]



7. Caracterización química:

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos de los experimentos a realizar en este proyecto.

- Ensayos de capacidad de adsorción de H₂S: la capacidad de adsorción de H₂S es un parámetro que cuantifica la masa de H₂S adsorbida por volumen o masa de secuestrante empleado. En el caso de secuestrantes sólidos, se coloca una masa definida de secuestrante con una concentración determinada de H₂S en un autoclave por un tiempo de 24 horas, manteniendo la temperatura constante. Posteriormente, con las presiones iniciales y finales del sistema y empleando una ecuación de estado corregida para gases reales, se halla la capacidad de adsorción de H₂S con la siguiente ecuación: ^[43, 5]

$$CA = \frac{V}{RT} \cdot \left(\frac{(Po + 14,7)}{Zo} - \frac{(Pf + 14,7)}{Zf} \right) \cdot \frac{M}{m \text{ sec}} \cdot \frac{0,0022}{14,7} \quad (\text{VII})$$

Donde:

CA: Capacidad de Adsorción (lb H₂S / lb sec sólido ó lb H₂S / gal sec líquido).

M: Peso molecular de H₂S = 34 lb/lbmol.

m sec: Masa del secuestrante sólido (lb) o volumen del secuestrante líquido (gal).

Pf: Presión parcial final de H₂S (psig).

Po: Presión parcial inicial de H₂S (psig).

R: Constante universal de los gases = 0,082 L.atm/ (K.mol).

T: Temperatura (K).

V: Volumen de H₂S (L).

Zo: Factor de compresibilidad inicial (adim).

Zf: Factor de compresibilidad final (adim).

Igualmente estos ensayos se pueden realizar con otros gases, como por ejemplo CO₂ y mezcla de H₂S y CO₂ que representen condiciones de operación en campo.

- Difracción de rayos X (DRX): es una técnica analítica cualitativa de identificación de estructuras cristalinas en una muestra, mediante la detección de los diversos ángulos de difracción de un haz de rayos X que presentan los átomos de los materiales involucrados. En el análisis se genera un espectro de difracción de la muestra que se compara con los patrones registrados de compuestos previamente estudiados, reportándose aquéllos con mayor coincidencia en los difractogramas. ^[44]

- Análisis termogravimétrico (TGA): es una técnica que registra la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura bajo una atmósfera controlada. ^[44]

- Análisis elemental: consiste en la cuantificación de la concentración de un determinado elemento en una muestra. En este estudio se realizarán análisis del contenido de azufre y carbono de los lechos sólidos, entre otros, con la finalidad de determinar el grado de saturación del secuestrante. ^[44]

- Microscopía electrónica de barrido (MEB): es una técnica de visualización y análisis de las características microestructurales de muestras sólidas. Con ella se puede obtener una gran variedad de información morfológica, tamaño de grano, grado de cristalinidad. Además, gracias a su elevada resolución y gran profundidad de campo, se obtiene una visualización tridimensional de la muestra analizada. La imagen se obtiene rastreando la superficie de la muestra con un haz electrónico ultrafino. Las señales generadas se recolectan, amplifican y captan en un tubo de rayos catódicos. ^[45, 46]

Adicionalmente, se puede conocer la composición química elemental en todo tipo de materiales combinando esta técnica con un análisis de energía dispersada de rayos X (EDAX), en el cual por medio de una sonda se estudian los espectros de emisión de rayos X derivados de la composición elemental del material. ^[45, 46]

Capítulo III

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

En este capítulo se presenta una descripción de los diferentes equipos a emplear en los ensayos a realizar.

Equipo de capacidad de adsorción: Los ensayos de capacidad de adsorción se realizan en un autoclave, que consiste en un recipiente de acero inoxidable que puede soportar presiones hasta 3000 psig y una temperatura máxima de 350°C. El autoclave se encuentra compuesto de un vaso de 100 ml o 150 ml, una tapa que tiene una conexión de entrada y salida de gases, un manómetro, un conector de un transmisor de presión que se encuentra acoplado a una interfaz que registra la presión del sistema en función del tiempo, un termopar que permite el registro de la temperatura del sistema, el cual igualmente se encuentra acoplado a la misma interfaz. Adicionalmente, el autoclave tiene dos mordazas con tornillos y un anillo de seguridad para ajustar la tapa del autoclave al vaso y evitar cualquier tipo de fuga en los ensayos (Figura 10).

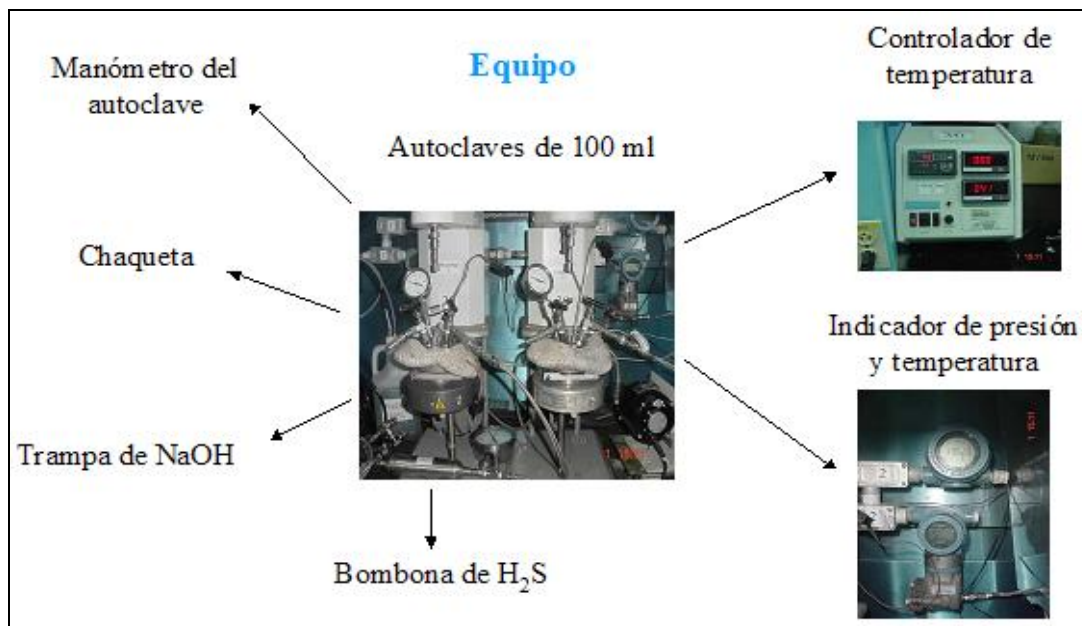


Figura 10. Montaje experimental del equipo de capacidad de adsorción

Igualmente, se cuenta con una manta de calentamiento y con un controlador de temperatura, que permiten mantener la temperatura del contenido del autoclave en un valor deseado.

Los rangos de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura se encuentran reportados en la Tabla 2:

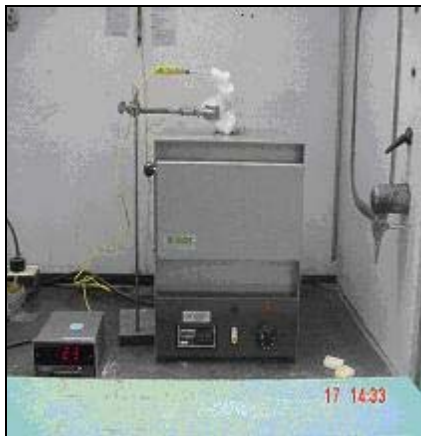
Tabla 2. Rango de calibración y apreciación de los equipos medidores y transmisores de presión y temperatura

Equipo	Rango de medición	Error de lectura
Transmisor de temperatura	(0,000 – 750,000) °C	± 0,001 °C
Transmisor de presión	(0,000 – 2000,000) psig	± 0,001 psi
Manómetro del autoclave	(0 – 300) psig	± 5 psi

La inyección del gas a tratar se realiza mediante la conexión de una manguera acoplada a una bombona. En caso de que el gas contenga H₂S, los residuos del mismo son desalojados del autoclave hacia una trampa de NaOH, con la finalidad de neutralizar los remanentes ácidos presentes antes de expulsar el gas a la atmósfera.

Equipo de tratamiento térmico: el equipo consta de una estufa, en la cual se fija la temperatura deseada del tratamiento térmico y la respectiva velocidad de calentamiento. Dentro de la estufa existe un termopar conectado con un multímetro de temperatura externo, en el cual se muestra la temperatura del interior de la estufa.

Adicionalmente se cuenta con ocho cápsulas de porcelana donde se coloca la muestra a calentar.



a) Vista externa del equipo de tratamiento
térmico



b) Vista interna de la estufa

Figura 11. Equipo de tratamiento térmico

MÉTODO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el método utilizado para el cumplimiento de los objetivos propuestos en este trabajo especial de grado, cuyo desarrollo se realizó en todo momento bajo la supervisión de los tutores industriales y académico.

La evaluación de la influencia de la temperatura en el desempeño de secuestrantes sólidos de H₂S se llevó a cabo a través del estudio de ciertas propiedades físico – químicas de los lechos, como por ejemplo cambios en la estructura mineralógica, morfología, pérdida de masa con la temperatura y capacidad de adsorción de H₂S.

En el laboratorio se llevaron a cabo los ensayos de capacidad de adsorción de H₂S y los tratamientos térmicos realizados a los lechos, mientras que las pruebas restantes, como los análisis termogravimétricos (TGA), análisis elemental, microscopía electrónica de barrido (MEB), energía dispersada de rayos X (EDAX) y difracción de rayos X (DRX) fueron realizados por el Departamento de Química Analítica de la empresa. Estos últimos sirven para determinar transformaciones físicoquímicas del lecho durante el proceso de remoción de gases ácidos.

En las siguientes secciones se muestran un listado de las muestras analizadas, las condiciones y la descripción de los ensayos realizados en el laboratorio.

1. Secuestrantes sólidos de H₂S empleados:

Las muestras sometidas a tratamiento térmico y analizadas en los ensayos de capacidad de adsorción se presentan en la Tabla 3.

El SSD está siendo desarrollado por Intevep y consiste en un sólido de color negro con base en magnetita, que es un óxido de hierro insoluble en agua con dos átomos de Fe⁺³ y uno de Fe⁺² (Fe₃O₄).

Tabla 3 . Secuestrantes sólidos de H₂S empleados

Muestra	Caracterización (DRX)	Caracterización (%S) ⁽²⁾
SSD virgen	Magnetita: Fe ₃ O ₄	0,03
SSD campo ⁽¹⁾	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ Hematita: Fe ₂ O ₃	5,16

Nota: ⁽¹⁾ Proveniente de la torre contactora de la prueba de demostración del SSD.

⁽²⁾ Porcentaje másico. Precisión: ± 1%. ^[47]

La muestra SSD proveniente del campo estuvo en contacto con H₂S durante la prueba de demostración, razón por la cual presenta un sulfuro de hierro, producto de la reacción del óxido de hierro con sulfuro de hidrógeno.

2. Ensayos de capacidad de adsorción:

2.1. Condiciones de los ensayos de capacidad de adsorción:

En los ensayos de capacidad de adsorción se aplican dos gases, con la finalidad de analizar el comportamiento de las muestras en una atmósfera de H₂S, CO₂ y en una mezcla de gases que tratan de representar las condiciones presentes en campo. Dichas condiciones se encuentran registradas en la Tabla 4:

Tabla 4. Atmósferas de los ensayos de capacidad de adsorción, a 40°C durante 24h.

Ensayo	Presiones (psig)
En H ₂ S	120
En CO ₂	120
Condiciones de campo H ₂ S / CO ₂	0,05 / 96

Las pruebas a 120 psig son para la evaluación del SSD en presencia de gases puros, y los ensayos a 0,05 psig H₂S y 96 psig de CO₂ representan las condiciones de operación

existentes en el centro operativo Muscar (condiciones de campo): 8% de CO₂ y 40 ppm de H₂S en una corriente de 1200 psig.

2.2. Método de los ensayos de capacidad de adsorción:

En los ensayos de capacidad de adsorción se coloca una masa determinada (mín.1,70g a máx.4,00g) de la muestra a analizar dentro de un autoclave de 100 ml. Luego, se arma el autoclave ajustando las mordazas y el anillo de seguridad.

Seguidamente se calienta el sistema hasta una temperatura de 40°C, la cual es mantenida durante el experimento mediante un sistema de control de temperatura. Finalmente, se procede a la inyección del gas en estudio.

Mediante una interfaz se registra la variación de la presión dentro del autoclave en función del tiempo durante 24 horas aproximadamente, o hasta que la presión del sistema se mantenga constante en un tiempo considerable. Empleando las presiones iniciales y finales y haciendo uso de una ecuación de estado corregida para gases reales, se determina la capacidad de adsorción de H₂S del lecho sólido en unidades de lb H₂S/lb secuestrante.

Es importante señalar que en todo momento se cuenta con una trampa de NaOH, con la cual se neutralizan los remanentes de H₂S existentes dentro del autoclave al momento de desmontar el ensayo y recoger el residuo de reacción.

3. Caracterización físico – química de los secuestrantes:

En este apartado se describen los procedimientos experimentales de los análisis complementarios de este proyecto:

- Análisis termogravimétricos (TGA): se coloca una masa conocida de una sustancia en una cámara con una atmósfera controlada, como por ejemplo nitrógeno con una purga de 200 cc/min, y se somete a calentamiento a una tasa o

velocidad constante (ej.: 5 °C/min), desde la temperatura ambiente hasta una temperatura deseada. Durante el calentamiento se registra la masa en función de la temperatura y se obtiene una gráfica de la variación de la masa de la sustancia durante el transcurso del ensayo.

- Difracción de rayos X (DRX): se incide un haz de rayos X sobre una muestra, se varía el ángulo de incidencia y se detectan los diversos ángulos de difracción que presentan los átomos de los materiales involucrados. Seguidamente, se obtiene el espectro de difracción y se compara con patrones registrados de compuestos previamente estudiados, reportándose las fases con mayor coincidencia en los difractogramas.
- Análisis elemental: éstos se rigen por normas ASTM y consisten en determinar la concentración másica de un elemento determinado, como por ejemplo azufre (ASTM-D1552-03) ^[48], carbono (ASTM D5291-00) ^[49] y oxígeno (ASTM D5622) ^[50], en la muestra a analizar.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB) y energía dispersada de rayos X (EDAX): se coloca la muestra a analizar en el equipo de MEB. Luego la imagen de la morfología del sólido se obtiene rastreando la superficie de la muestra con un haz electrónico ultrafino. Las señales generadas se recolectan, amplifican y captan en un tubo de rayos catódicos. Por otra parte, la técnica de EDAX se realiza in situ por medio de una sonda, con la cual se estudian los espectros de emisión de rayos X de los diferentes elementos que conforman la muestra. ^[45, 46]

4. Tratamiento térmico.

En este proyecto se aplica tratamiento térmico a los lechos sólidos, con la finalidad de estudiar el comportamiento de los mismos frente a la temperatura.

4.1 Condiciones del tratamiento térmico

Las condiciones del tratamiento térmico se encuentran registradas en la Tabla 5:

Tabla 5. Condiciones del tratamiento térmico

Temperatura (°C)	300
Atmósfera	Presencia de aire
Duración (h)	24

La temperatura del tratamiento térmico se escogió suponiendo el aprovechamiento en campo de gases exhaustos. Estos gases provienen de la salida de las turbinas ubicadas en las estaciones de compresión, en los centros operativos de acondicionamiento del gas natural. ^[51]

Como los gases exhaustos tienen una temperatura cercana a 400°C, se propuso el aprovechamiento de su energía calorífica en sistemas de tratamiento térmico del sorbente empleado en endulzamiento, suponiendo una eficiencia en la transferencia de calor y, por ende, una temperatura de tratamiento térmico de 300°C, que es inferior en un 25% a la correspondiente a los gases exhaustos. ^[51]

4.2 Método del tratamiento térmico

El tratamiento térmico se realiza colocando una masa determinada del sólido en una cápsula de porcelana. Luego, ésta se introduce en un horno y se somete a calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada, mediante una velocidad de calentamiento promedio de 40°C/min. Al transcurrir 24 horas se apaga el calentamiento, se deja enfriar la muestra dentro del equipo y, finalmente, se almacena en un desecador para preservarla de un contacto adicional con el aire.

5. Descripción del método experimental:

En primer lugar se efectuaron ensayos de capacidad de adsorción de los secuestrantes sólidos virgen y gastado en campo, en atmósferas de H₂S, CO₂ y en combinación de ambos gases que simularan condiciones reales de operación (8% CO₂ y 40ppm H₂S). Luego, se comparó la capacidad de adsorción residual de H₂S del lecho gastado con la correspondiente al lecho virgen en las atmósferas evaluadas.

Además, se caracterizaron mineralógicamente ambos lechos, en sus condiciones previas y posteriores a los ensayos de adsorción de H₂S en laboratorio, a través de análisis de difracción de rayos X y de elementos químicos, y se sometieron también a pruebas termogravimétricas, con el fin de determinar cambios en los lechos y la estabilidad de los mismos frente a la temperatura.

Seguidamente se aplicó tratamiento térmico a una porción de los lechos sólidos vírgenes y gastados en campo, incluyendo sus respectivos residuos de capacidad de adsorción. Se caracterizaron los residuos del tratamiento a través de difracciones de rayos X y análisis elementales y se sometieron, nuevamente, a ensayos de capacidad de adsorción en atmósfera de H₂S y en mezcla de gases.

Igualmente, se compararon las adsorciones de H₂S obtenidas y, en caso de haberse presentado una mejora en la adsorción de las muestras sometidas a tratamiento térmico o, en tal caso, un valor de capacidad de adsorción cercano al presentado por los lechos en su estado previo al tratamiento térmico, se realizaban de nuevo análisis de difracción de rayos X, composición elemental y pruebas termogravimétricas para identificar el comportamiento observado anterior y posterior al proceso de adsorción de H₂S.

Así mismo, si no se observaba un incremento de la capacidad de adsorción de H₂S por los lechos gastados sometidos a tratamiento térmico, los datos recolectados contribuirían a establecer vías de disposición final de los secuestrantes usados.

Cabe destacar que los análisis de microscopía electrónica de barrido y de energía dispersada de rayos X se realizaron solamente para el SSD virgen en atmósfera de H₂S, con el objeto de observar los cambios a nivel morfológico de la muestra durante la secuencia experimental.

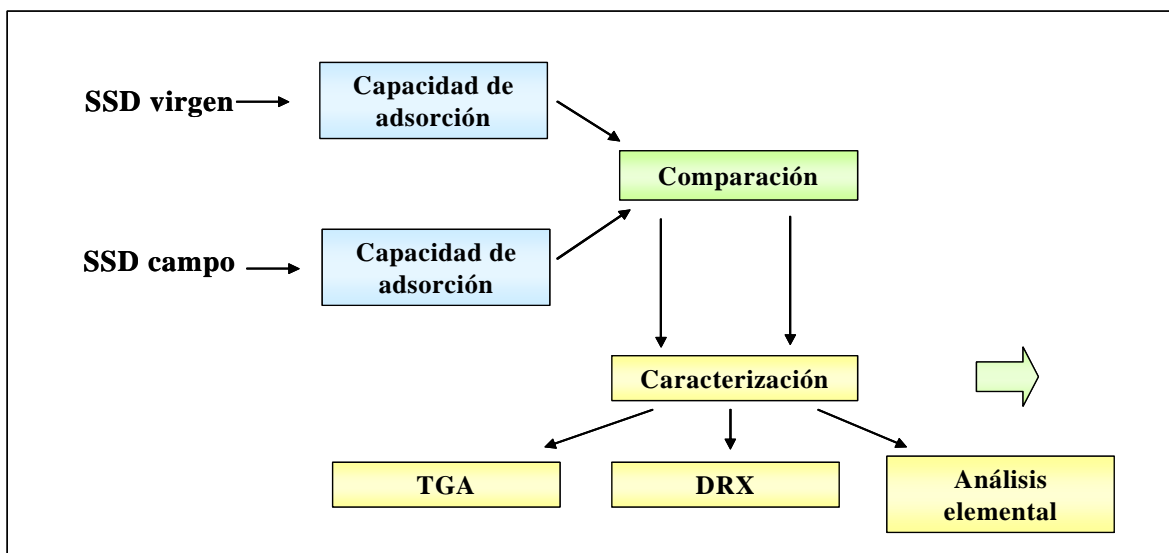


Figura 12. Diagrama de flujo del método experimental (I)

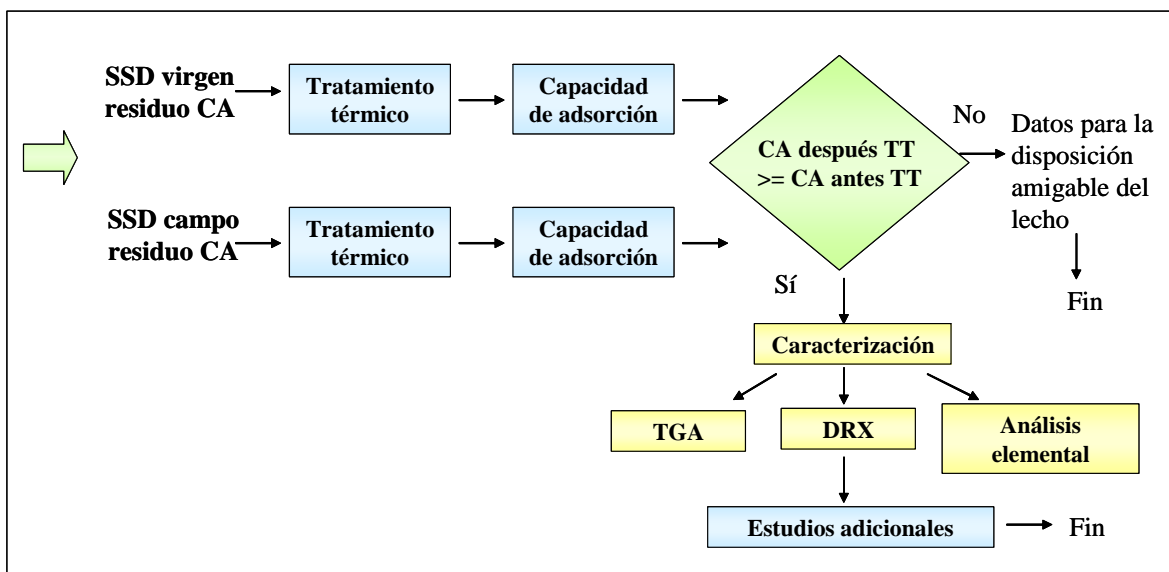


Figura 13. Diagrama de flujo del método experimental (II)

Abreviaturas: CA: Capacidad de adsorción

TT: Tratamiento térmico

Capítulo IV

MANUFACTURA Y EVALUACIÓN DEL SSD

En Venezuela se ha presentado una creciente demanda de gas natural en los últimos años, lo que se traduce en la producción de un volumen mayor de gas a acondicionar. Este gas está acompañado de impurezas, como el H₂S en concentraciones que oscilan en el orden de 40 ppm, cuya naturaleza tóxica y corrosiva hacen necesaria su remoción de la corriente gaseosa para cumplir con los distintos parámetros en cuanto al control de corrosión, especificaciones de productos, protección de los procesos aguas abajo y por saneamiento ambiental. ^[52]

En vista de la creciente necesidad de acondicionamiento del gas y los altos costos que incurre la compra de tecnología de endulzamiento a terceros, desde hace aproximadamente 5 años, PDVSA –INTEVEP ha estado desarrollando un secuestrante sólido de H₂S (SSD) con base en óxidos de hierro explotados en el Edo. Bolívar, que tiene como beneficio una reducción significativa de costos. ^[52]

El proceso de manufactura del SSD está visualizado en dos fases: (Figura 14)

- Molienda y tamizado del mineral: en esta fase se obtienen las características de granulometría deseadas del producto final. ^[1]
- Calcinación y reducción del mismo: los granos del material son llevados a una planta de calcinación y reducción, donde les son aplicados flujos de aire/N₂ caliente para su calcinación e H₂ para su reducción a 400°C. Finalmente el material es almacenado. ^[1]

Este secuestrante ha sido probado en escala piloto en reiteradas ocasiones y a diferentes condiciones operacionales, y en mayo del año 2002 se realizó la primera prueba de demostración a escala comercial en el Centro Operativo Muscar, estado Monagas.

Posterior a la prueba de demostración, se validaron y evaluaron los resultados de la misma a escala de laboratorio, con la finalidad de mejorar el desempeño del producto.^[52]

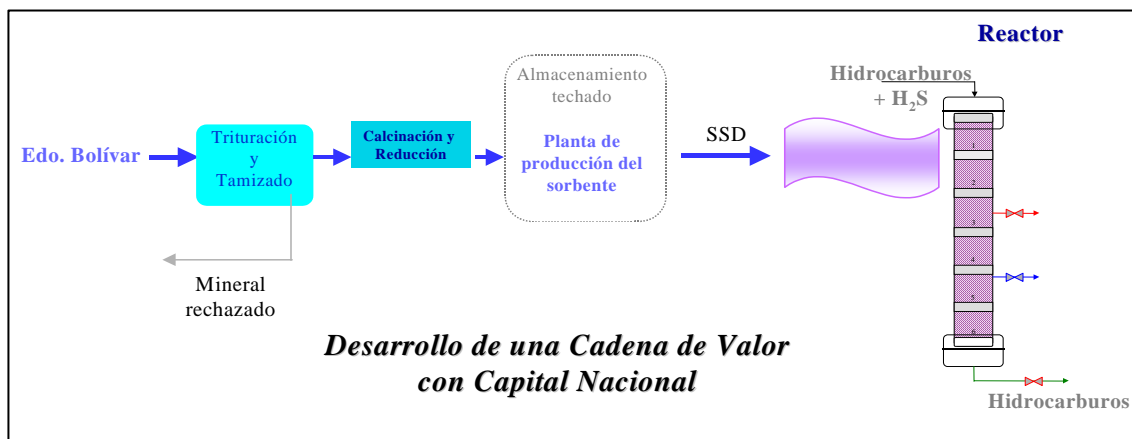


Figura 14. Proceso de manufactura del SSD^[53]

En este capítulo se presenta una descripción detallada de las pruebas a escala piloto y de demostración realizadas al SSD, junto con el reporte y análisis de resultados relativos a este contenido.

Pruebas a escala piloto y de demostración a escala comercial

1. Descripción del montaje y condiciones de operación de las pruebas^[52, 54, 55]

Desde 1998 se comenzaron a realizar pruebas a escala piloto del SSD en instalaciones petroleras. Una de ellas se realizó en Oriente (Muscar), cuyo objetivo era evaluar la capacidad de adsorción del SSD y el perfil de corrosividad del mismo en función de la altura del reactor, empleando las condiciones promedio del gas de alimentación reportadas en la Tabla 6.

El sistema de evaluación utilizado para la prueba piloto constó de una pequeña torre contactora cuya capacidad de carga de producto fue de 13 kg. El producto fue colocado en seis secciones denominadas “lecho” numeradas de menor a mayor partiendo del tope de la columna y separadas entre sí por lana de vidrio (Figura 15).

Tabla 6. Características del gas de alimentación en Muscar de la prueba piloto del SSD

Presión total (psig)	1200
Presión parcial H ₂ S (psig)	0,038
Gas alimentado (MPCND)	21
Contenido H ₂ S (ppm)	31
Contenido de agua	Gas saturado

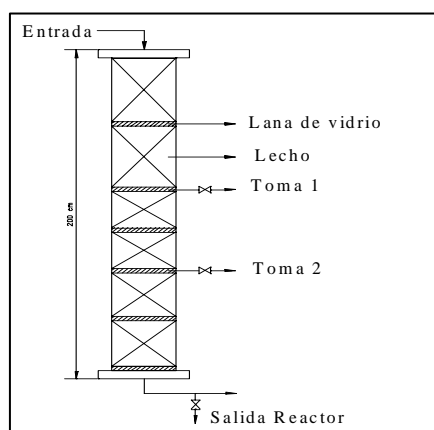


Figura 15. Esquema del reactor usado en la prueba piloto del SSD

El período de duración de la prueba fue de 60 días, a exposición continua de la corriente de gas.

Paralelamente a la prueba a escala piloto, se llevó a cabo la prueba de demostración a escala comercial en junio del 2002 en las instalaciones del Centro Operativo Muscar, Estado Monagas, específicamente en la Unidad SULFA II, que está conformada por cuatro reactores de lecho empacado, de los cuales uno fue destinado a la evaluación comercial del SSD (Figura 16).

El reactor empleado en la prueba de demostración tenía un diámetro de 68 plg y una altura de 12,5 pies, una presión máxima de operación de 1400 psig y un rango de temperaturas de operación entre 40°F y 180°F. Adicionalmente, el lecho estaba apoyado en una malla de vigas de acero inoxidable y se disponía de un filtro y dos mallas móviles para la completa retención del sólido en la torre.

Cabe destacar que estas torres del sistema SULFA II fueron diseñadas para el endulzamiento del gas natural con un secuestrante sólido comercial SSC y se adaptó uno de los reactores para la evaluación del sólido en desarrollo SSD.



Figura 16. Reactores de endulzamiento con lecho sólido del Complejo Operativo Muscar

En dicha prueba de demostración se cargaron 14 toneladas de material SSD al reactor mencionado. A partir de datos conocidos de operación como el flujo promedio del gas (22 MMPCND), la concentración de H_2S promedio del gas a tratar (entre 17 y 38 ppm de H_2S), y la capacidad de adsorción promedio del SSD (0,16 lbH_2S/lb SSD), se estimó la duración de la prueba comercial considerando la reacción completa del lecho sólido en un intervalo de 78 a 97 días, en los cuales se removerían 4938 lb de azufre.

2. Mediciones realizadas durante las pruebas ^[1, 52, 54]

2.1. Concentraciones de H_2S de los flujos de entrada y salida de cada reactor

En la Figura 17 puede observarse la variación de la concentración de H_2S en función del tiempo para las corrientes de entrada, salida y en las dos tomas del reactor de la prueba piloto apreciadas en la Figura 15. Para un tiempo aproximado a los 30 días de prueba se obtuvo una adsorción máxima de H_2S , es decir, una concentración de H_2S prácticamente nula en el gas de salida del reactor.

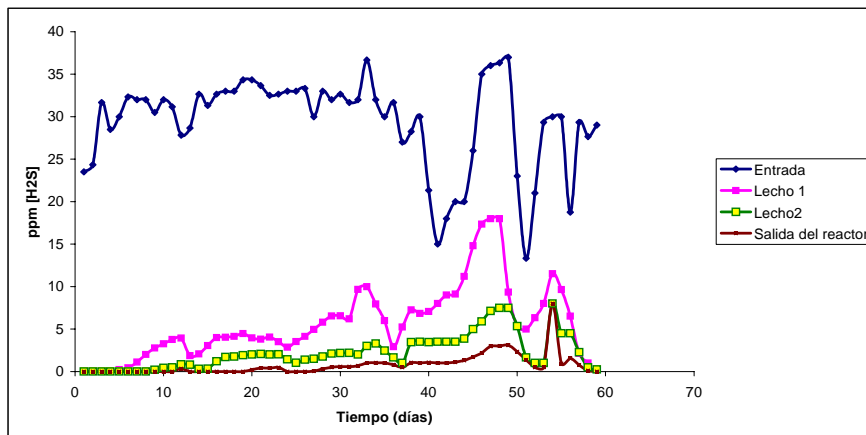


Figura 17. Variación de la concentración de H₂S en el gas de entrada, salida y tomas laterales del reactor cargado con SSD en la prueba piloto (1200 psig, 40°C)

Paralelamente, en la Figura 18 se reportan las concentraciones de H₂S de los flujos de entrada y salida del reactor en función del tiempo para la prueba de demostración, cuyas concentraciones de H₂S de entrada corresponden a los primeros 38 días de la Figura 17.

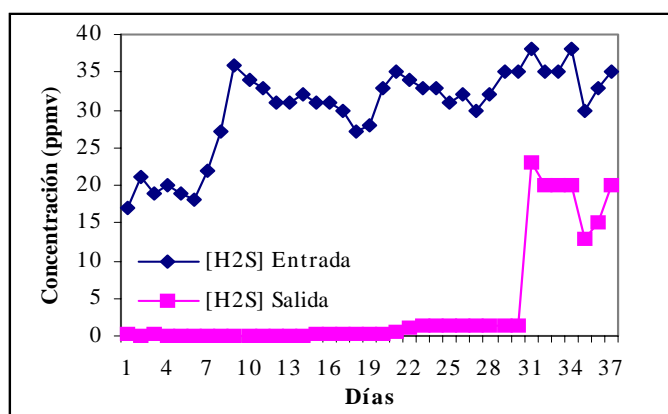


Figura 18. Concentraciones del H₂S del SSD en la prueba de demostración (1200 psig, 40°C)

Puede observarse que el secuestrante tuvo un buen desempeño hasta el día 30, manteniéndose la concentración de H₂S a la salida de la torre por debajo de 1,5 ppm. A partir del día 31 se observó un incremento rápido de la concentración de salida de H₂S, siendo el punto de irrupción del lecho, y se mantuvo en 23 ppm aproximadamente hasta el final de la prueba a los 37 días de ensayo

2.2. Cantidad de agua en el gas de entrada y salida

Otra de las variables estudiadas es el contenido de agua en el gas en la prueba de demostración en función del tiempo, el cual se mantuvo generalmente por debajo del punto de saturación a la entrada y salida del lecho, como se puede observar en la Figura 19.

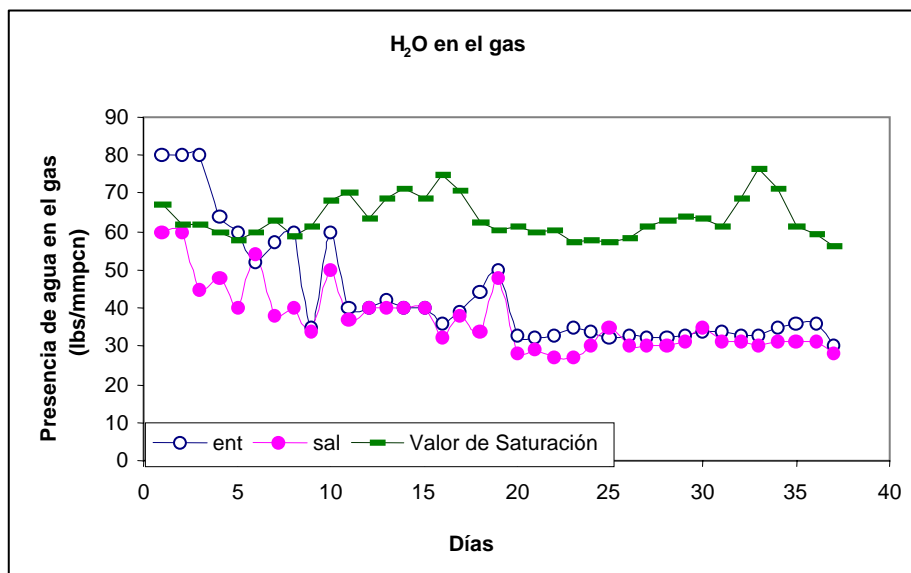


Figura 19. Contenido de agua en el gas en la prueba de demostración (40°C, 1200 psig)

Es importante señalar que durante este período se observó la presencia de agua acumulada en el reactor, posiblemente arrastrada por la corriente de gas inyectada al tope del equipo y como producto de la reacción de endulzamiento, drenándose 32 l de agua en una parada de planta realizada al día 17 de la prueba y 1200 l de agua en una tercera parada al día 26.

2.3. Diferencial de presión en el lecho

En la Figura 20 se muestra el diferencial de presión en el lecho de SSD en función del tiempo, el cual se mantuvo estable entre 7 y 10 psig hasta el día 22 de prueba y posterior a éste se encontró un incremento sostenido hasta alcanzar un máximo de 15 psig el día 32 de prueba.

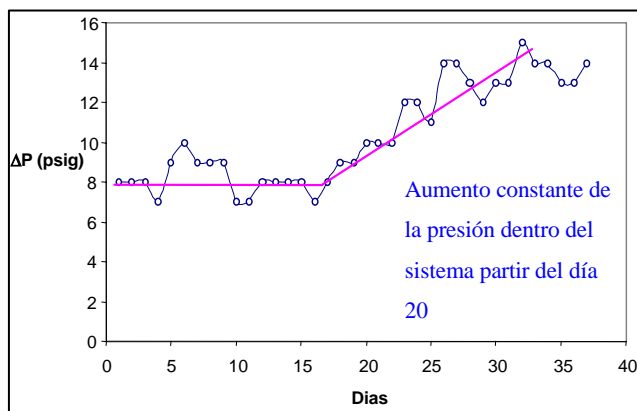


Figura 20. Diferencial de presión en el lecho de la prueba de demostración (40°C, 1200 psig)

3. Caracterizaciones realizadas a la culminación de las pruebas [1, 52, 54]

3.1. Aspecto físico de los lechos

El secuestrante virgen es un sólido granulado de color oscuro. Al momento de desmontar la prueba de demostración, el producto final presentó cambios en su morfología. El desecho del tope se encontraba húmedo y compacto, similar a una pasta con coloración grisácea. Esto promueve la idea de taponamiento en esta sección del reactor, posiblemente provocada por la acumulación de agua, que ocasionó un aumento en la caída de presión en el lecho a partir del día 22 de operación. Sin embargo, el desecho de la parte inferior de la torre conservaba su color oscuro y su apariencia original, lo cual estuvo relacionado con su grado de reacción (Figura 21).



SSD virgen



Desecho de SSD del tope de la torre

Figura 21. Fotografía del SSD virgen y de los desechos del tope de la torre en la prueba de demostración

3.2. Remoción de H₂S y contenido de azufre de los lechos

La capacidad de adsorción por lecho o sección empacada durante los 60 días de la prueba piloto puede observarse en la Figura 22, siendo ésta variable en función de la altura del reactor, cuyo comportamiento es característico de una torre de adsorción. El frente de gas que entra en contacto con el lecho superior (lecho 1) al entrar a la torre reacciona con el secuestrante que se encuentra en este punto y genera una reactividad constante que acelera el desgaste de este lecho. Posteriormente, el frente del gas, con una concentración menor de H₂S, reacciona con el segundo lecho y así sucesivamente hasta llegar al fondo de la torre, obteniéndose en consecuencia un perfil descendente de capacidades de adsorción en dirección del flujo del gas de proceso.

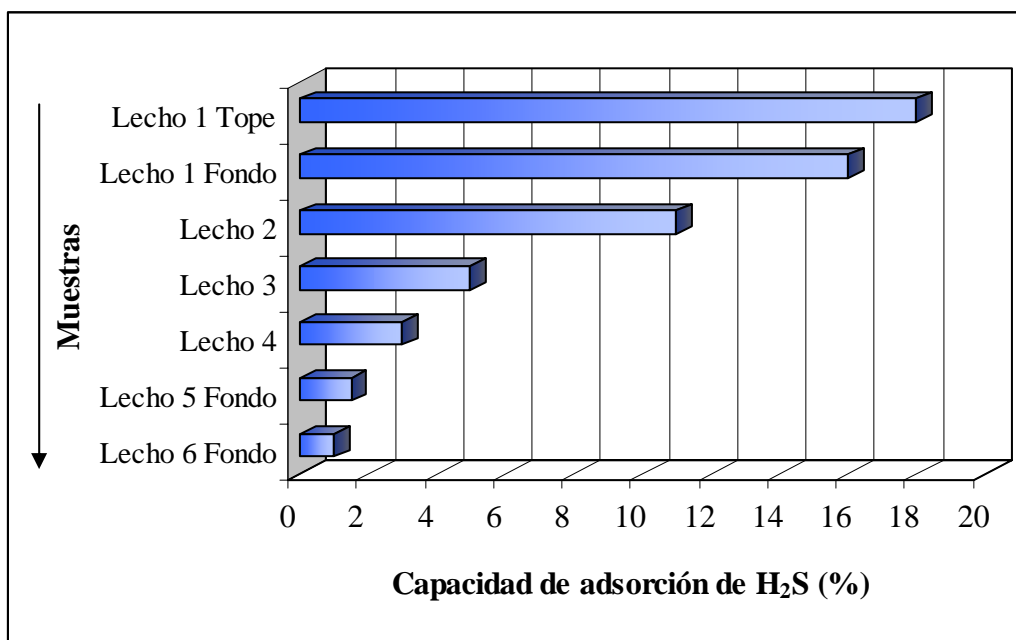


Figura 22. Variación de la capacidad de adsorción del SSD en la prueba piloto en función de la altura de la torre

Por otra parte, durante la descarga del lecho de la prueba de demostración se tomaron varias muestras y se analizó el perfil de azufre según la altura de la torre, mostrado en la Figura 23, observándose un comportamiento similar al obtenido en la prueba a escala piloto, es decir, un desgaste descendente del lecho en dirección al flujo del gas.

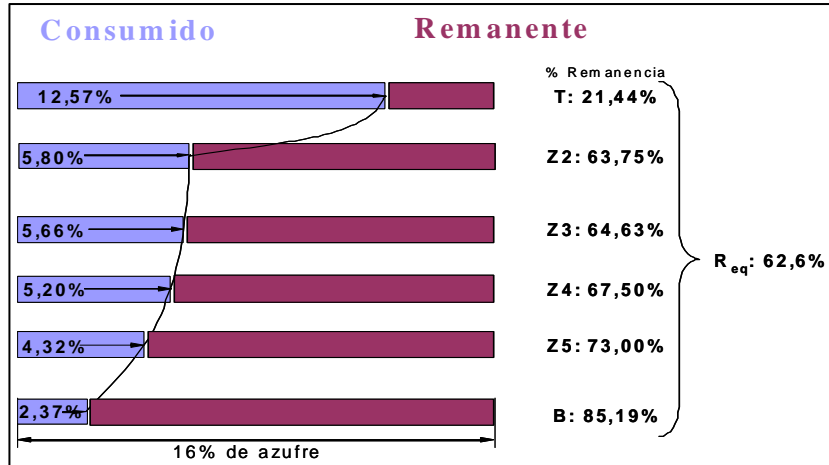


Figura 23. Perfil de azufre en el lecho de SSD

Para complementar la información de la prueba de demostración a escala comercial, se calculó la masa de azufre a ser retenida por el lecho de 14 TM, a partir de la realización del balance de masa del H_2S en la torre contactora, con los datos provenientes de la Figura 18 y con los porcentajes de azufre obtenidos de muestras recolectadas durante el desmontaje de la prueba (Figura 23). Cabe destacar que el primer procedimiento representa una auditoría “en caliente” de la remoción de H_2S , es decir, se necesita el registro de datos de concentraciones y flujos durante la prueba. En cambio, el uso de los porcentajes de azufre representa una auditoría “en frío” o un análisis post-mortem del lecho, donde no se requieren datos tomados en el transcurso de la prueba. (Referirse a los CÁLCULOS TIPO)

Tabla 7. Contenidos de azufre calculados para el lecho de la prueba de demostración

	Masa de azufre retenida según el balance de masa por componente (lb)	1361	
	Masa de azufre retenida según el análisis elemental suponiendo lechos de tamaño uniforme (lb)	1848	

De la Tabla 7 se aprecia que ambos valores fueron inferiores a la pronosticada para un lecho de SSD de 14 TM (30865 lb), con una capacidad de adsorción de H₂S de 0,16 lbH₂S/lb SSD (4938 lb de azufre), lo que indicó un aprovechamiento parcial del lecho.

Cabe destacar que la masa de azufre calculada a partir de los porcentajes de azufre fue superior en un 36% a la masa proveniente del balance realizado. Esta diferencia entre ambos valores se pudo deber a que la cantidad de azufre calculada según el análisis elemental tuvo asociado el error de la suposición que los lechos de la torre eran de igual tamaño y que dichos porcentajes eran representativos de la concentración de azufre en cada sección, así como el balance de masa empleaba valores promedios diarios en los cálculos y no cuantifica la acumulación de H₂S en el agua presente por solubilización.

Esto último se estudió, determinándose que la masa de H₂S que se pudo solubilizar en los 1232 l de agua drenados durante la prueba (6,7 lb de azufre con una solubilidad a 40°C de 0,14% molar) fue despreciable frente a las cantidades reportadas en la Tabla 7. De manera que este fenómeno dejó de considerarse como fuente de error apreciable en los balances de masa realizados.

Con este análisis, la cantidad de azufre retenida en el lecho según el balance de masa realizado tendría asociado un menor error en comparación con el proveniente del análisis elemental post-mortem. Entonces, al comparar el primer valor con la remoción de azufre pronosticada para el lecho de 14 TM (4938 lb azufre) se determinó que el SSD en la prueba de demostración tuvo un aprovechamiento del 28%, producto de la corta duración de la prueba.

Por otra parte, en un estudio previo se realizaron mediciones del área superficial de una porción de los lechos señalados en la Figura 23, teniéndose el siguiente perfil de azufre en cada sección (Figura 24): ^[56]

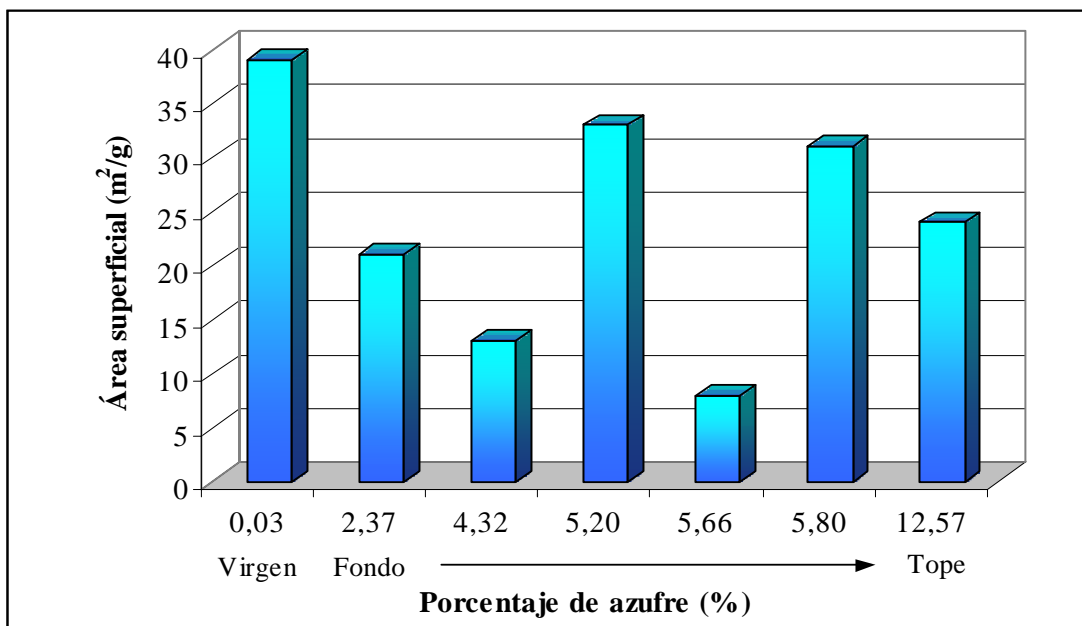
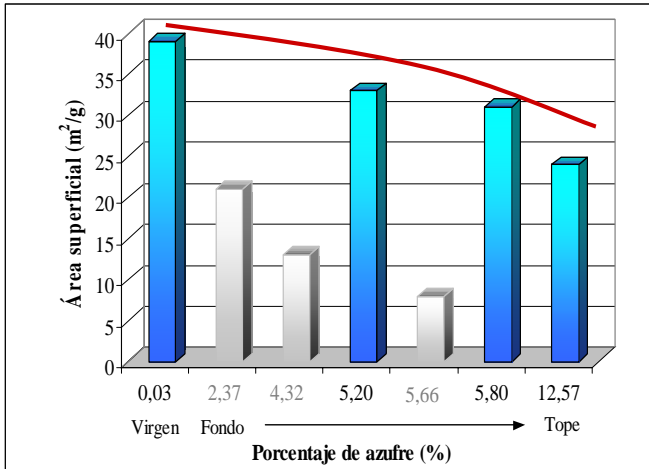


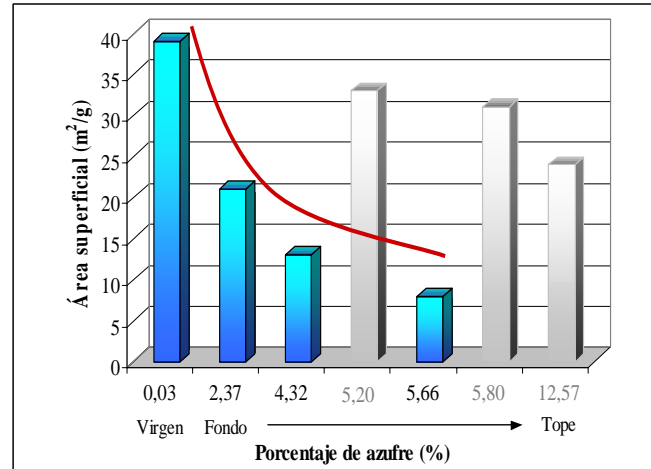
Figura 24. Área superficial de los lechos gastados en campo en función de sus contenidos de azufre ^[56]

De la Figura 24 no se apreció un patrón de comportamiento que relacionara el área superficial con el contenido de azufre en la muestra, lo cual pudo deberse en parte a la propia irregularidad del sólido, ya que el SSD no es un material sintético, sino que proviene de una materia prima natural. Es importante señalar que estos resultados pudieran tener errores asociados, en vista que valores de porcentaje de azufre cercanos en 1%, encontrándose dentro de la precisión del método ^[47], tuvieron diferencias en el área superficial hasta de 25m²/g, lo que impidió la observación de alguna tendencia del área en función del contenido de azufre (Figura 24).

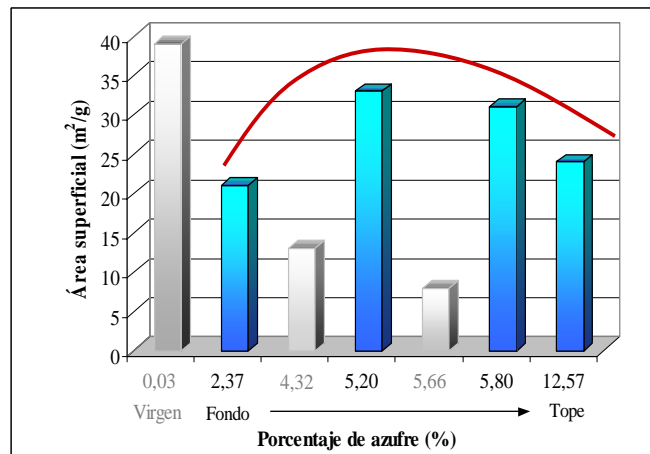
No obstante, si se eliminan algunos datos de dicha figura, correspondientes a valores de azufre cercanos, se podrían obtener varias tendencias. En la Figura 25 se presentan las relaciones generadas del área superficial con el contenido de azufre de los lechos, donde la figuras a) y b) muestran un comportamiento descendente del área superficial en función del porcentaje de azufre en el secuestrante. En cambio, la figura c) muestra una tendencia parabólica del área según el contenido de azufre de los lechos gastados en campo, sin considerar al secuestrante virgen ^[57].



a) Tendencia eliminando los puntos 2, 3 y 5



b) Tendencia eliminando los puntos 4, 6 y 7



c) Tendencia eliminando los puntos 1, 3 y 5

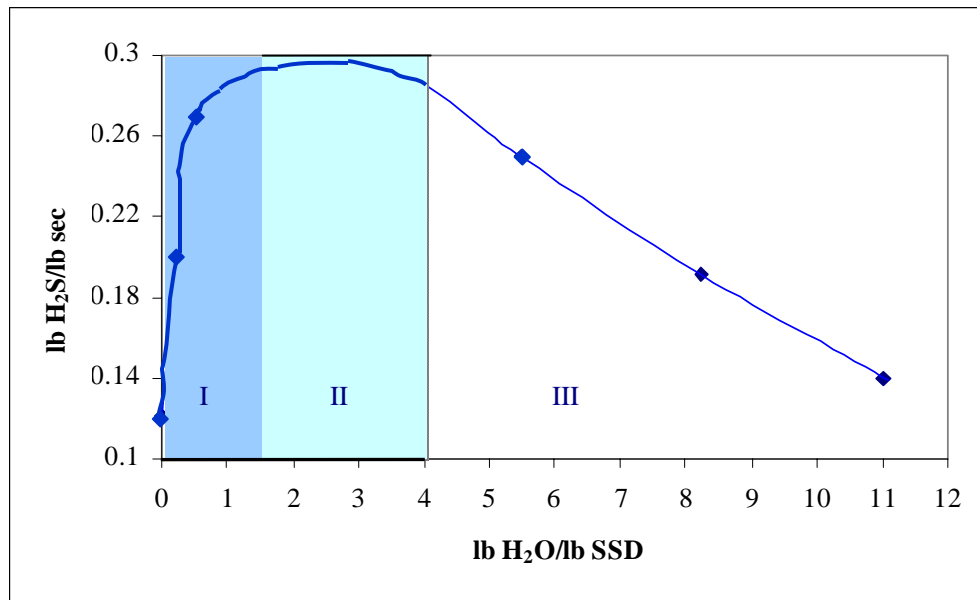
Figura 25. Tendencias del área superficial de los lechos gastados en campo en función de sus contenidos de azufre

Sin embargo, lo más importante de la Figura 24 es que el área superficial del lecho SSD es un parámetro dinámico y no estático, que varía de alguna forma según su grado de reacción. Cabe destacar que la muestra de SSD virgen que tiene el menor contenido de azufre tuvo, a su vez, la mayor área superficial, pudiéndose relacionar esto con la ausencia de sulfuros de hierro en su estructura (no ha reaccionado con H_2S). Esto indicaría que los productos de reacción pudieran disminuir el área superficial del sólido.

4. Estudios de laboratorio post-escala comercial ^[52]

A raíz de los resultados obtenidos en esta prueba de demostración, se consideró la realización de un estudio post-escala comercial en el laboratorio, con la finalidad de evaluar la influencia de grandes y pequeñas cantidades de agua en el proceso de adsorción de H₂S, además de otros estudios que permitieran la optimización de la tecnología SSD.

En vista de la cantidad de agua drenada del lecho en la prueba de demostración (1200 l) a los 27 días de iniciado el ensayo, se realizó un estudio diferenciando y clasificando la influencia del agua en la remoción de H₂S por el SSD en tres zonas. Los resultados se muestran en la Figura 26.



Nota: I: Agua generada en la reacción del SSD con H₂S;
 II: Agua de reacción con agua condensada del gas;
 III: Inundación por arrastre de agua.

Figura 26. Capacidad de adsorción de H₂S en función del contenido de agua en el SSD

[52]

En la Figura 26 se aprecian tres zonas teóricas, donde en la primera la cantidad de agua presente en el lecho proviene de la reacción química del SSD con el H₂S y existe un aumento en la capacidad de adsorción, posiblemente ocasionada porque pequeñas

cantidades de agua humedecen la superficie del sólido, pudiendo favorecer la afinidad del gas en él. Seguidamente, en la segunda zona se contempla adicionalmente la cantidad de agua condensada del gas suponiendo una caída de presión constante e igual a 16 psig (ver Figura 20), donde se encuentra una máxima de adsorción de H₂S. Por último, en la tercera zona se representa una inundación del lecho, siendo arrastrada una cantidad de agua por la corriente del gas, que dificulta e impide el contacto del gas con el sólido, disminuyéndose la adsorción de H₂S.

Este comportamiento se pudiera relacionar con la tendencia generada para el área superficial en función del contenido de azufre de los lechos gastados en campo (Figura 25-c), donde el agua presente durante la prueba de demostración pudo ocasionar cambios en el área superficial de las secciones empacadas.^[57]

Entonces, se podrían plantear varias hipótesis acerca de lo ocurrido durante la prueba. Por ejemplo, la sección de tope de la columna que se encontraba húmeda y pastosa (Figura 21), pudo retener una gran cantidad de agua durante la prueba, ocasionando algún colapso en su estructura que disminuyera su área superficial. Igualmente, el peso del lecho con el agua acumulada en el tope pudo ejercer una presión considerable sobre las secciones del fondo, colapsando su estructura y disminuyendo su área superficial. Nótese que el valor de este parámetro para la sección del medio de la torre fue el más cercano al lecho virgen. No obstante, lo anterior tendría que estudiarse con mayor profundidad en trabajos posteriores.

Estos resultados derivados de las pruebas piloto, de demostración y post -escala comercial sirven como base para la explicación y realización de los estudios de optimización de la tecnología de secuestro sólido de H₂S desarrollada en PDVSA – Intevep llevados a cabo en este proyecto, específicamente para la evaluación del efecto del tratamiento térmico sobre el lecho SSD que permitan masificar el uso de este secuestrante y crear datos para establecer diferentes rutas de disposición final de este material.

RESULTADOS EN ATMÓSFERA DE H₂S

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de la influencia del tratamiento térmico en secuestrantes sólidos de H₂S, tomando como base la capacidad de adsorción de los lechos en atmósfera de H₂S.

Los resultados reportados se encuentran separados según la muestra evaluada, bien sea el secuestrante sólido en desarrollo (SSD) virgen o el SSD proveniente de la prueba de demostración en campo. La composición de estas muestras se presenta en la Tabla 8.

Tabla 8. Caracterización del SSD virgen y gastado en campo

Muestra ^{(1) (2)}	SSD virgen	SSD campo
Fases minerales presentes	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ (*) Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*)
Porcentaje de azufre (%)	0,03	5,16
Porcentaje de carbono (%)	< 0,01	< 1
Porcentaje de hierro (%)	54,27	59,79
Porcentaje de oxígeno (%)	19,65	27,08

Notas: ⁽¹⁾ = Todos los porcentajes de los elementos son máxicos %p/p.

⁽²⁾ = Datos de precisión y reproducibilidad en la Tabla 23 de los ANEXOS.

El SSD virgen consiste en un sólido de color negro con base en magnetita (Fe₃O₄), que presenta cantidades despreciables de carbono y azufre en su estructura.

La muestra SSD proveniente de campo estuvo en contacto con H₂S durante la prueba de demostración, razón por la cual presenta un sulfuro de hierro, producto de la reacción del óxido de hierro con sulfuro de hidrógeno.

Siguiendo el esquema experimental presentado en la Figura 27, que contiene el orden de los ensayos y los nombres de los diferentes residuos obtenidos, a continuación se exponen los resultados conseguidos para cada muestra analizada.

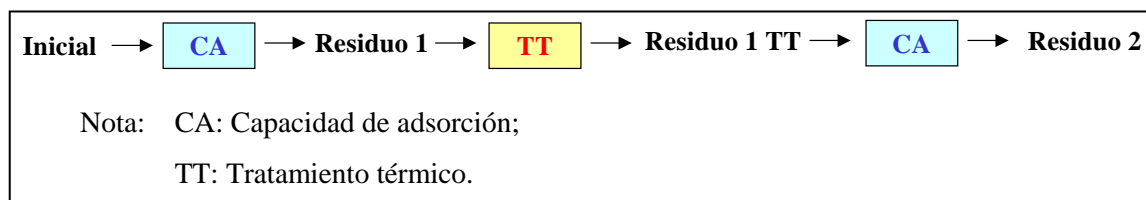


Figura 27. Secuencia experimental

1. SSD virgen

En primer lugar 4g del lecho virgen se sometieron a un ensayo de capacidad de adsorción a 120 psig de H₂S a 40°C durante 24 horas. Luego, su residuo fue tratado térmicamente a 300°C durante un día. Nuevamente, se evaluó la capacidad de adsorción a 120 psig de H₂S del último residuo obtenido.

Cabe destacar que durante la secuencia de experimentos se retiraron ciertas porciones de las muestras para caracterizarlas mediante difracción de rayos X, análisis termogravimétricos, análisis elemental, microscopía electrónica de barrido y análisis de porosidad en nitrógeno y en mercurio.

1.1. Perfil de presión y conversión del H₂S en el ensayo de capacidad de adsorción del SSD virgen

En la Figura 28 se presenta el perfil de la variación de la presión del sistema en el tiempo para el secuestrante virgen.

En ella se aprecia un rápido descenso de la presión del sistema en los primeros minutos del ensayo, indicando un rápido consumo del H₂S presente en el autoclave. Luego, dicha variación se hizo menos pronunciada hasta tender a una estabilización de la presión en el tiempo, lo cual se asoció a un equilibrio o culminación de la reacción de secuestro.

En general, dicha tendencia a la estabilización de la presión después de cierto tiempo se pudo deber a varios factores. El primero plantea un posible consumo total del secuestrante suponiendo que sea el reactivo limitante, en vista que al final del ensayo

existía sulfuro de hidrógeno sin reaccionar, por observarse una presión parcial de H₂S no nula al término del perfil de presión (Figura 28).

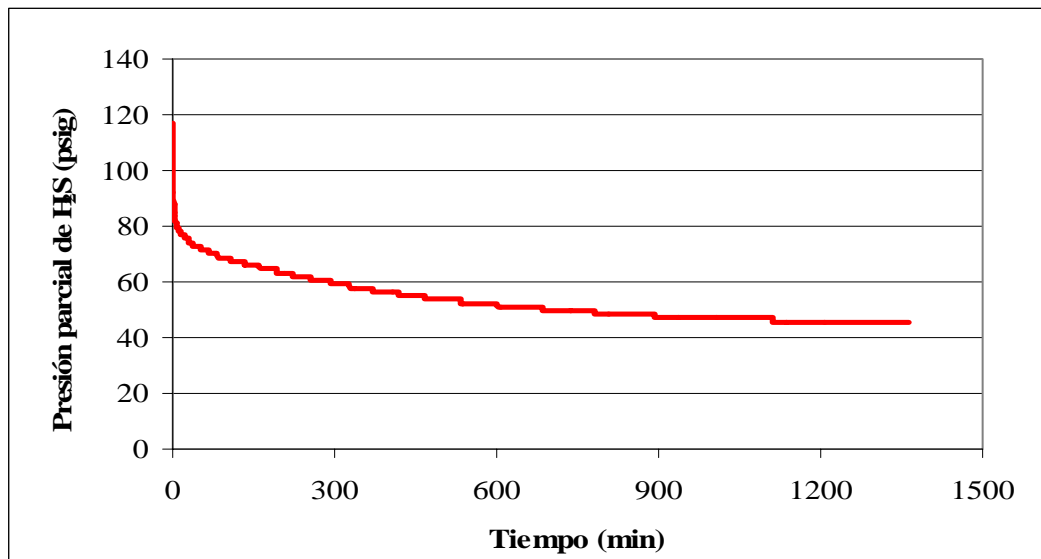
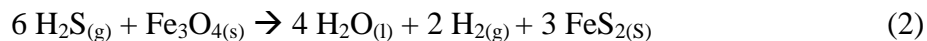


Figura 28. Variación de la presión del sistema en el tiempo para el SSD virgen (4,00g o 0,9x10⁻² lb), a 40°C y 120 psig de H₂S.

Para ello se determinó cuál compuesto era el reactivo limitante. Según los cálculos realizados siguiendo la estequiometría planteada en la reacción (2), con 120 psig de H₂S a 40°C y en el volumen del autoclave empleado se requieren 1,30g de SSD, suponiendo que la única reacción ocurrida entre el gas y el sólido era la citada. De manera que el SSD se encontraba en exceso, siendo el H₂S el reactivo limitante. En base a esto, se determinó que el primer postulado no era aplicable.



Adicionalmente se calculó la conversión del H₂S en función del tiempo, obteniéndose el perfil mostrado en la Figura 29.

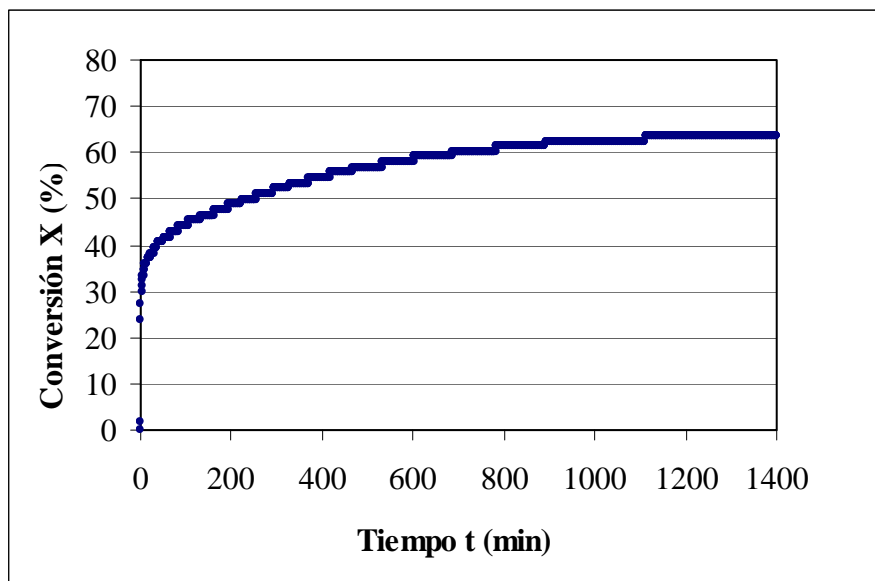


Figura 29. Conversión del H₂S en función del tiempo para 4,00g de SSD virgen, a 120 psig H₂S y 40°C

En ella se observó un incremento rápido de la conversión para los primeros minutos de ensayo, posterior a los cuales disminuyó dicho aumento. Seguidamente se tiende a la estabilización en el tiempo, el cual fue un comportamiento acorde con la variación de la presión del gas en dicho sistema (Figura 28).

A partir de lo anterior se planteó que la transferencia de masa del H₂S en el sólido pudo influir en la remoción de este gas. Como se sabe, la reacción de un lecho constituido de óxidos de hierro con H₂S da lugar a la formación de sulfuros de hierro. Estos compuestos se van acumulando inicialmente en la superficie de cada partícula (Figura 6), pudiendo ofrecer una resistencia a la adsorción del H₂S por las capas de óxido de hierro, que están situadas por debajo del producto formado.

Esta resistencia pudo ocasionar que la variación de presión del sistema en el tiempo disminuyera, tendiendo a estabilizarse, producto del no contacto del H₂S con el óxido de hierro sin reaccionar.

Por otro lado, estudios previos ^[58] han propuesto el análisis de la variación de la conversión en el tiempo en función del perfil de conversiones, con el objeto de asociar cambios en la tendencia de la curva con permutaciones en los mecanismos controlantes en un proceso. Así, en la Figura 30 se muestra dicha gráfica para el SSD virgen.

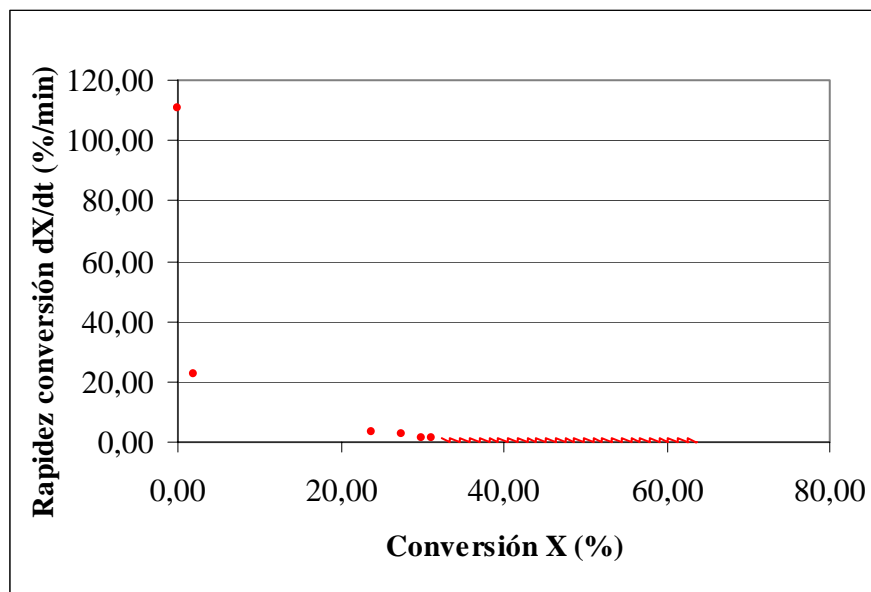


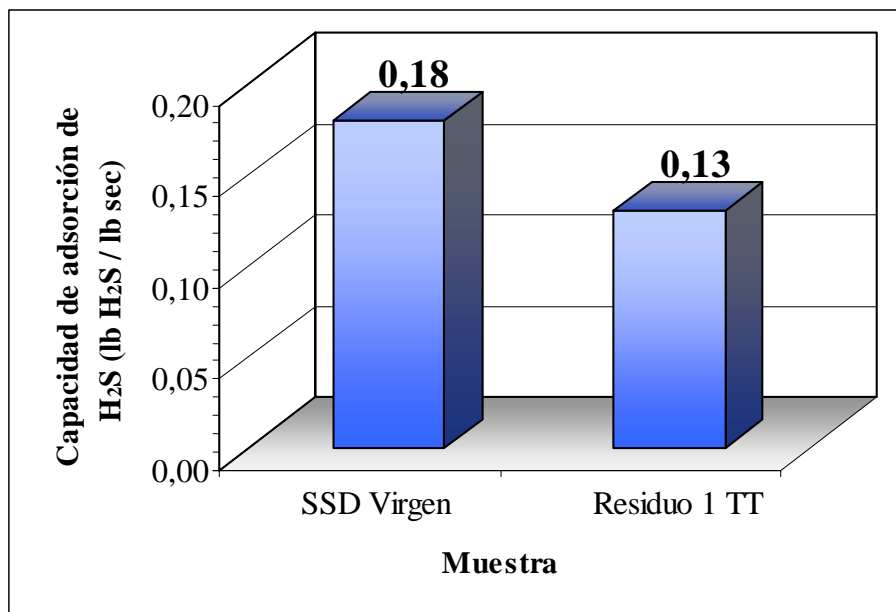
Figura 30. Variación de la rapidez de la conversión con la conversión para 4,00g SSD virgen, a 120 psig H₂S y 40°C.

Para esta muestra se apreciaron dos zonas: en la primera la rapidez del cambio de la conversión disminuyó continuamente, hasta llegar a una segunda zona donde osciló entre 0%/min y un valor positivo a partir del 30% de consumo del H₂S, aproximadamente.

Este resultado podría interpretarse como si en cada zona observada se presentara un fenómeno controlante de la velocidad del proceso: dicha velocidad pudo estar controlada según la cinética a bajas conversiones, donde la conversión se incrementó rápidamente sin comenzar a estabilizarse. En cambio, a conversiones superiores a 30%, aproximadamente, la resistencia a la transferencia de masa del gas a través de la capa de productos pudo convertirse en la controlante de la velocidad del proceso de secuestro. Esto pudo conducir a una posible culminación de la reacción química entre los compuestos involucrados, que se manifestó en una tendencia a la estabilización de la conversión.

1.2. **Capacidades de adsorción de H₂S y composición mineralógica y elemental de las muestras sólidas**

En la Figura 31 se comparan las adsorciones de H₂S obtenidas en los ensayos de capacidad de adsorción para el secuestrante virgen y su residuo de tratamiento térmico.



Nota: Errores: $\pm 0,01$ lb H₂S / lb sec para 4,00g de muestra y $\pm 0,03$ lb H₂S / lb sec para 1,98 g de muestra. Todos los resultados de capacidad de adsorción con sus masas y errores se encuentran reportados en la Tabla 21 de los ANEXOS.

Figura 31. Capacidad de adsorción de H₂S del SSD virgen anterior y posterior al tratamiento térmico, en 120 psig H₂S y 40°C

De esta figura se aprecia que el Residuo 1 TT (residuo de tratamiento térmico del Residuo 1) tuvo una adsorción residual de H₂S, que fue un 30% inferior a la presentada por el SSD virgen.

Este hecho se pudo deber a dos factores: el primero plantea que se presentó una adsorción residual de H₂S en la muestra por haber sometido al sólido nuevamente a una presión de H₂S (superior a la presión final alcanzada en el perfil mostrado en la Figura 28),

ya que se conoce que al aumentar la presión del sistema se favorece el proceso de adsorción del gas en el sólido. El segundo factor propone que la aplicación del tratamiento térmico al primer residuo produjo un cambio en el lecho que le permitiera tener una capacidad de adsorción residual de H₂S.

La primera hipótesis se estudió en un trabajo previo, donde se sometió el SSD virgen a tres inyecciones de 120 psig de H₂S, aplicadas diariamente. En la Figura 32 se muestra la variación de la presión parcial de H₂S en función del tiempo del experimento y se señala la capacidad de adsorción de H₂S por inyección. [35]

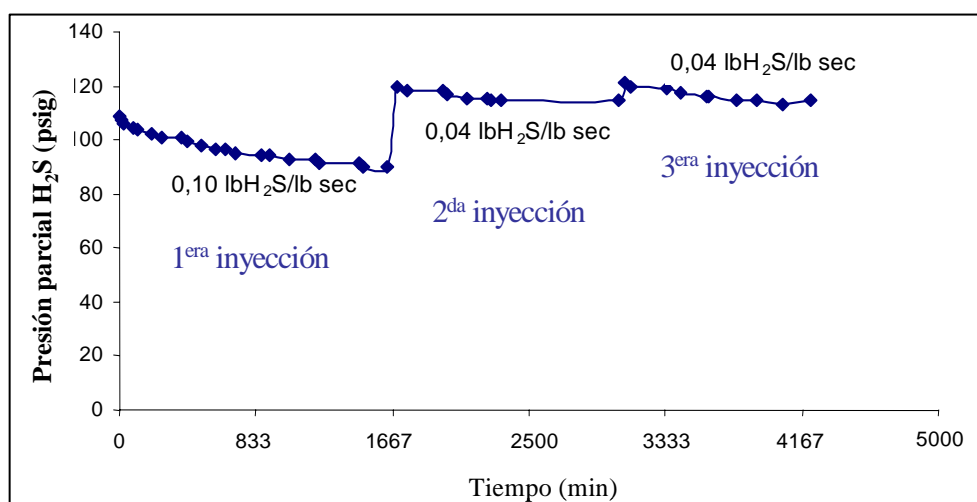


Figura 32. Variación de la presión en función del tiempo para 1,7g del SSD virgen, en tres ciclos de 120 psig de H₂S a 40°C [35]

Tras la tendencia a la estabilización de la presión del sistema al final del primer ciclo, se verifica una adsorción residual al incrementarse nuevamente la presión del H₂S presente. Sin embargo, esta capacidad de adsorción residual fue inferior en un 70% a la obtenida con el residuo del tratamiento térmico, indicando que la aplicación de calor en el lecho gastado pudiera provocar dicho aumento.

La composición química y mineralógica de las muestras se encuentra en la Tabla 9. En ella se observa un incremento en el porcentaje de azufre para el primer residuo de adsorción, producto de la incorporación del H₂S a la estructura del secuestrante en forma de

pirita (FeS₂), posiblemente a través de la reacción (2) formulada previamente en el Marco Teórico.

Tabla 9. Fases minerales y composición química del SSD virgen y sus residuos en 120 psig de H₂S

Análisis	Inicial	Residuo 1	Residuo 1 TT	Residuo 2
DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) Marcasita: FeS ₂ (*)
% S ⁽¹⁾	0,03	25,31	23,82	24,6

Nota: ⁽¹⁾ Porcentaje másico. Precisión: ± 1%. ^[47]

Cabe destacar que la presencia de magnetita en el Residuo 1 contribuye a descartar la hipótesis, planteada con anterioridad, que el secuestrante se consumió totalmente para tratar de explicar el comportamiento observado en las curvas de variación de la presión del sistema en el tiempo.

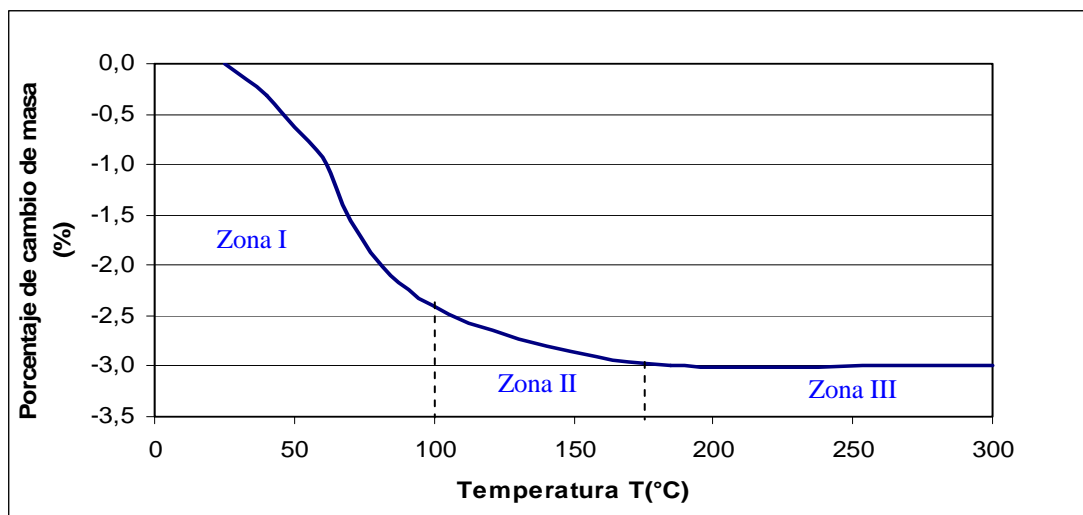
Por otra parte, los porcentajes de azufre de los residuos de adsorción y del tratamiento térmico fueron equivalentes, ya que su diferencia estuvo dentro de la precisión del método. Sin embargo, se observó una ligera tendencia de disminución del contenido de azufre posterior al tratamiento térmico.

Seguidamente, el residuo de adsorción de la muestra sometida a tratamiento térmico, además de la pirita y la magnetita, presentó marcasita que es un polimorfo de la pirita, junto con el óxido de hierro maghemita. Igualmente, su porcentaje de azufre no experimentó una variación fuera de la precisión del análisis elemental.

1.3. Análisis termogravimétricos de las muestras sólidas

Otro estudio realizado a los residuos fue el análisis de la variación de las masas de las muestras sólidas con la temperatura, en una atmósfera inerte (nitrógeno).

En la Figura 33 se presenta el análisis termogravimétrico (TGA) del secuestrante en su forma inicial, para un rango de temperaturas entre 25°C y 300°C. En ella se observa que el SSD virgen experimentó cambios en su masa conforme aumentaba la temperatura del sistema, los cuales se pudieron diferenciar en tres zonas.



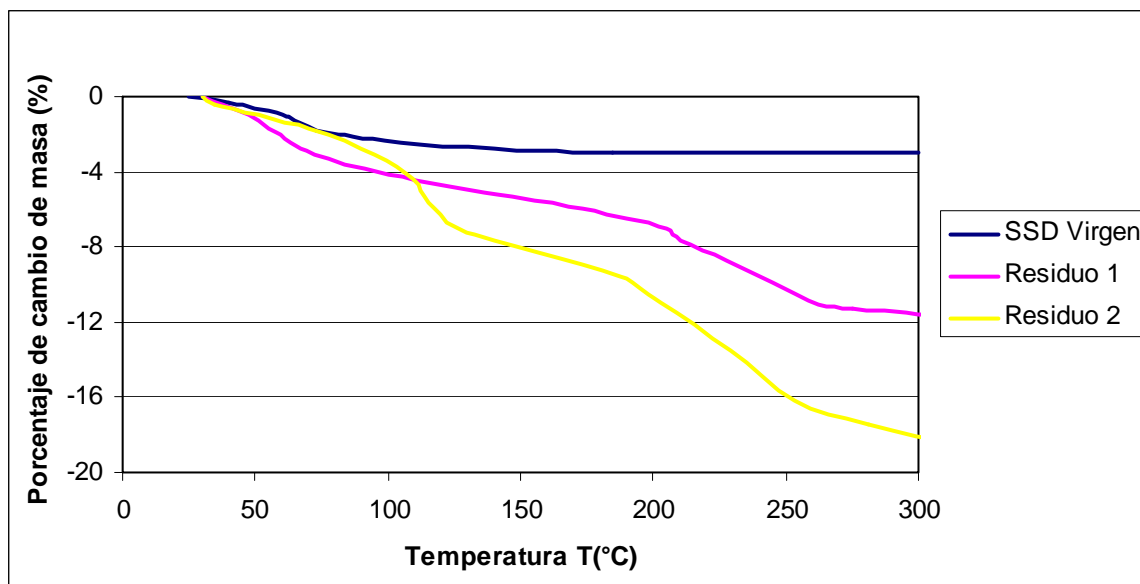
Nota: Masa inicial del SSD virgen: $0,14 \times 10^{-3}$ lb (64,366 mg)

Figura 33. TGA del SSD virgen en nitrógeno a 5 °C/min

La primera zona presenta una pérdida de masa ocurrida a temperaturas inferiores a 100°C, la cual se asoció a la eliminación de humedad o evaporación de agua fisisorbida en el sólido. De aquí se pudo calcular una humedad del SSD como el porcentaje de agua pérdida hasta 100°C: 2,5%.

Seguidamente se tiene la segunda zona, situada desde 100°C hasta aproximadamente 170°C, donde disminuyó la velocidad de pérdida de masa. Nuevamente, esta pérdida se asoció en parte a una posible evaporación de agua quimisorbida, es decir, que tuviera una mayor fuerza de atracción con el sólido, provocando su salida a una temperatura superior a 100°C, además de una transformación del material. Por último, se presenta la tercera zona, en donde se estabilizó la masa de la muestra analizada frente al aumento de temperatura.

En la Figura 34 se comparan las variaciones de la masa con la temperatura presentadas por el SSD virgen y por sus residuos de capacidad de adsorción en H₂S.



Nota: Masa inicial del SSD virgen: $0,14 \times 10^{-3}$ lb (64,366 mg)
 Masa inicial del Residuo 1 en H₂S: $0,97 \times 10^{-4}$ lb (43,839 mg)
 Masa inicial del Residuo 2 en H₂S: $0,42 \times 10^{-4}$ lb (19,082 mg)

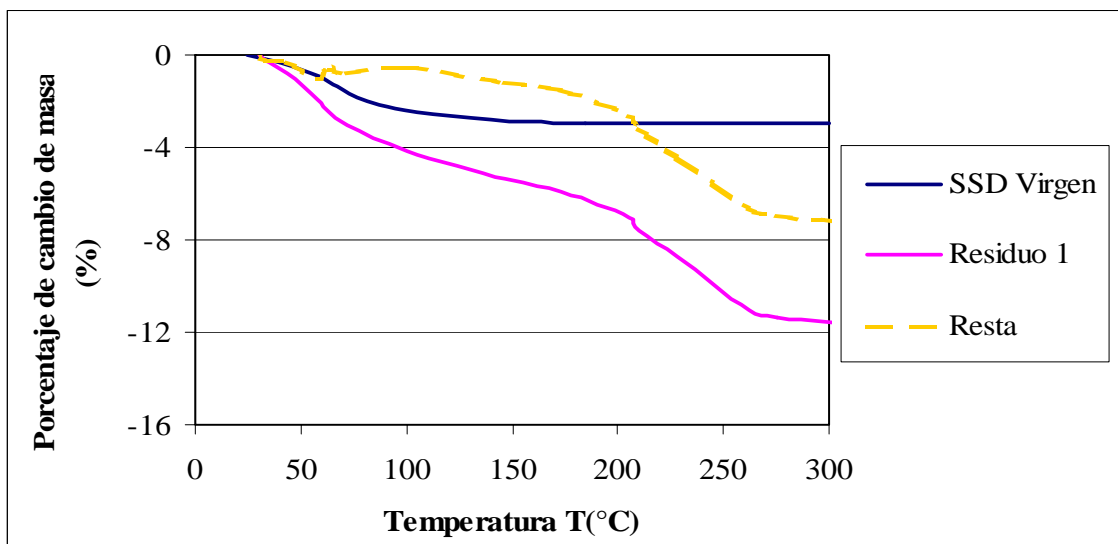
Figura 34. TGA del SSD virgen y sus residuos de capacidad de adsorción en 120psig H₂S, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min

Igualmente se observó que ambos residuos experimentaron cambios en sus masas conforme aumentaba la temperatura del sistema, cuyas pérdidas fueron superiores a la del SSD virgen a 300°C.

Cabe destacar que la variación de la masa de los residuos a temperaturas inferiores a los 100°C se adjudicó tanto a la evaporación de agua (humedad) contenida en la muestra, así como a la del agua producida en la reacción de secuestro de H₂S.

Luego de 170°C no se presentó una estabilización de la masa con la temperatura para los residuos, es decir, se observó una pérdida de la masa de las muestras, a diferencia del comportamiento obtenido con el SSD virgen, de manera que pudo ocurrir la descomposición de otros compuestos. Es importante señalar que la diferencia entre el SSD virgen y su Residuo 1 es básicamente la exposición a H₂S. Por lo tanto, al restar las variaciones de la masa obtenidas de los análisis termogravimétricos del SSD virgen y su

Residuo 1 (Figura 35), la pérdida continua entre 25°C y 300°C se puede deber a algún compuesto azufrado y al agua producida por la reacción.



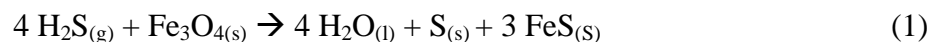
Nota: Masa inicial del SSD virgen: $0,14 \times 10^{-3}$ lb (64,366 mg)
 Masa inicial del Residuo 1 en H₂S: $0,97 \times 10^{-4}$ lb (43,839 mg)

Figura 35. TGA del SSD virgen, su primer residuo de capacidad de adsorción en 120psig H₂S y la resta de ambos, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min

Esta diferencia de los porcentajes a 300°C (Figura 35) podría relacionarse con los porcentajes de azufre de la Tabla 9. Según la resta de los análisis termogravimétricos, el residuo de adsorción pierde un 6,7% de su masa a entre 100°C y 300°C (excluyendo el agua pérdida a temperaturas inferiores a 100°C). Si se supone que esta pérdida se debe únicamente a la liberación de compuestos azufrados, el contenido de azufre del Residuo 1 debió disminuir aproximadamente en dicha cantidad posterior al tratamiento térmico. Al calcular el contenido de azufre restante se obtuvo un valor del 23,6%, cantidad muy cercana al porcentaje de este elemento en el Residuo 1 TT de la Tabla 9. (referirse a los CÁLCULOS TIPO)

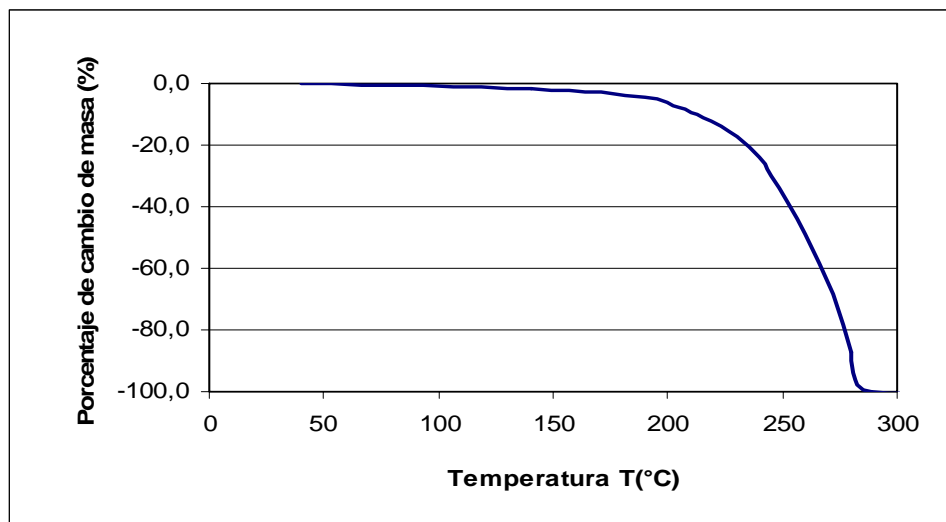
En relación con los dos residuos de capacidad de adsorción de la Figura 34, éstos presentaron una tendencia común de la pérdida de masa entre 170°C y 300°C. Al verificar la composición mineralógica de dichas muestras se apreció que la pirita se encontraba en ambos sólidos (Tabla 9). Seguidamente se procedió a revisar la temperatura de

descomposición de este sulfuro de hierro (Tabla 22), la cual es inferior y cercana a 687°C. Entonces, la pérdida de masa reportada en el TGA a partir de 100°C no pudo deberse a este sulfuro. Con estos resultados existe la posibilidad que se hayan presentado otros compuestos, no detectados por el difractómetro, probablemente a través de la reacción (1) del Marco Teórico.



Por ello, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico adicional de una muestra de azufre que se encontraba disponible para el momento, el cual está reportado en la Figura 36.

En esta figura, el rango de temperaturas donde se descompuso o liberó el azufre de la muestra correspondió entre (150 – 290)°C aproximadamente, con lo cual podría decirse que la segunda pérdida de masa del Residuo 1 (Figura 34) pudo deberse a la liberación de azufre, que no fue detectado por el difractómetro, bien sea por una baja concentración, la formación de cristales de dimensiones inferiores a 500 Å o por la presencia de una fase amorfa del azufre [61].



Nota: Masa inicial del azufre: $0,17 \times 10^{-4}$ lb (7,864 mg)

Figura 36. TGA del azufre, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min

1.4. Morfología y porosidad de las muestras sólidas

Adicionalmente se estudió la morfología del secuestrante virgen y sus residuos de adsorción y tratamiento térmico mediante una MEB y se determinó igualmente la presencia de elementos químicos mediante un EDAX.

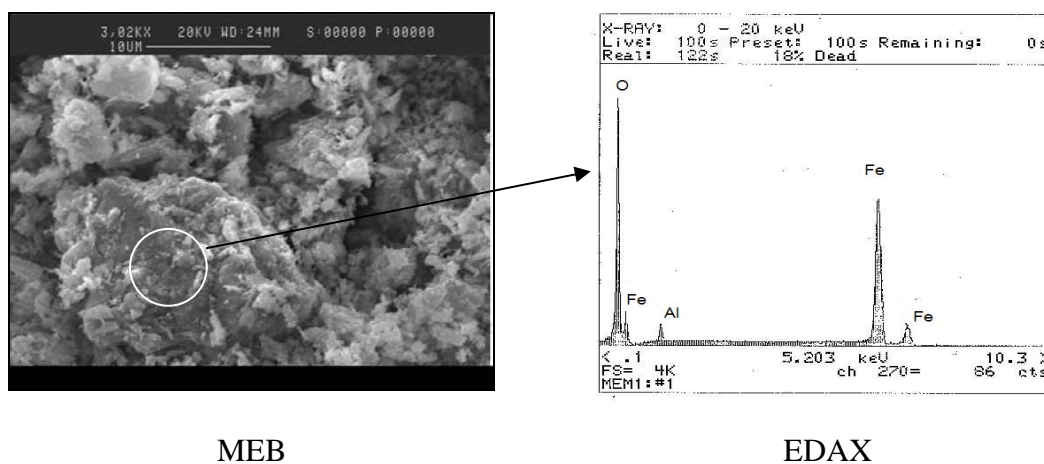


Figura 37. MEB y EDAX del SSD virgen

En la Figura 37 se aprecian microestructuras del SSD en su estado inicial o virgen, con un aumento de 3000 veces (3,02 KX). La superficie observada de los granos es irregular, con la presencia de superficies internas semejantes a poros. El círculo blanco en la figura señala la región en la cual se realizó el análisis de elementos químicos (EDAX). El EDAX mostrado reporta la presencia de hierro y oxígeno, siendo la intensidad de la señal de este último superior a la del hierro.

En la Figura 38 se muestra la morfología del residuo de capacidad de adsorción en H₂S del SSD virgen. Igualmente, la superficie observada es irregular. Sin embargo, se presentan formaciones redondeadas de diversos tamaños sobre dicha superficie, pudiendo contener éstos sulfuros de hierro formados en la reacción de secuestro de H₂S.

Adicionalmente, se analizó la composición elemental de una superficie externa y una interna de la MEB de la Figura 38. En ambos EDAX se evidencia la presencia de azufre, producto de la reacción con el H₂S. No obstante, la intensidad de la señal de este

elemento varió según la ubicación de la superficie. Es decir, para la superficie externa señalada en la figura se observó una mayor intensidad del elemento en comparación con la superficie interna. Incluso, se puede observar que las relaciones entre el hierro y el azufre se invirtieron entre las superficies, siendo superior la intensidad del azufre con respecto al hierro para la superficie externa. Nótese que la altura de los picos de hierro se mantuvo aproximadamente.

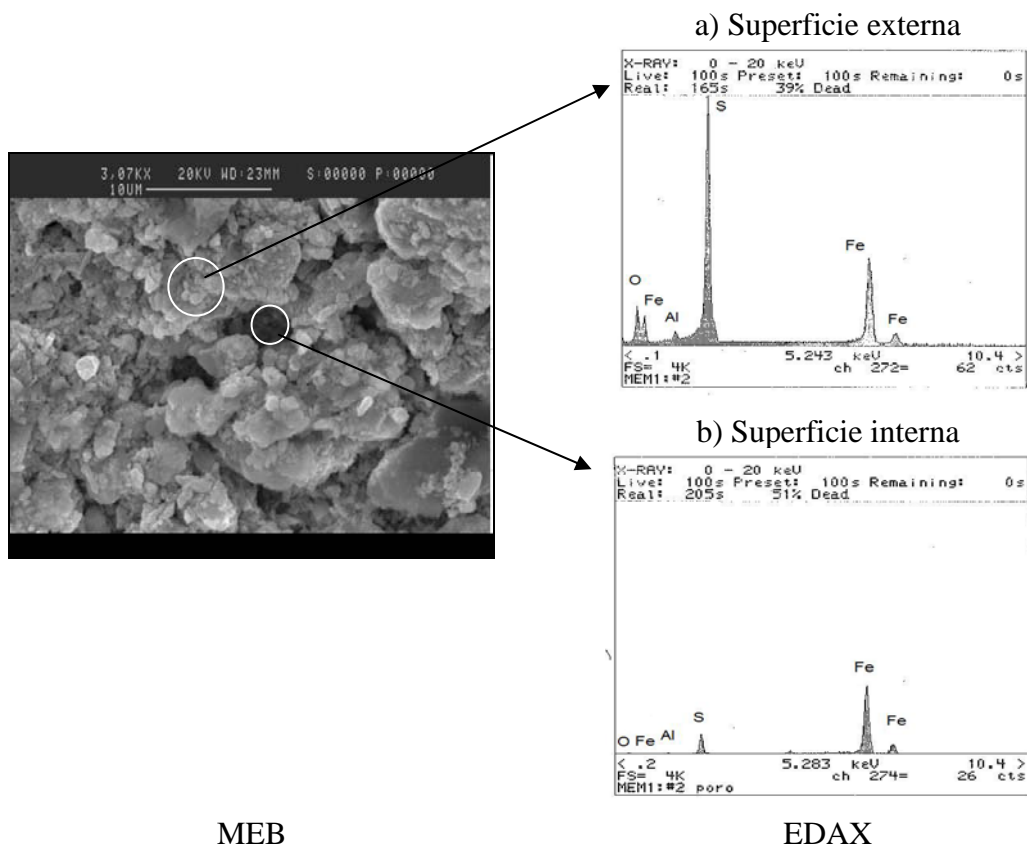


Figura 38. MEB y EDAX del Residuo 1 del SSD virgen en H₂S

A partir de los resultados expuestos hasta el momento se podría proponer un modelo de adsorción - reacción del H₂S en el sólido, donde las partículas del lecho se consumirían de afuera hacia adentro de las mismas, facilitándose la reacción con las superficies externas que con las internas.

Lo anterior estaría íntimamente relacionado con una hipótesis planteada con anterioridad, acerca que los productos de la reacción de secuestro del H₂S se ubican en

primer lugar sobre la superficie del SSD, disminuyendo progresivamente la velocidad de la reacción hasta obtenerse una estabilización de las concentraciones en el tiempo, como se apreció en la Figura 28 para el perfil de la presión del H₂S en el sistema de reacción.

Continuando con la secuencia experimental, en la Figura 39 se muestra la morfología y composición química elemental del Residuo 1 TT de tratamiento térmico a 300°C.

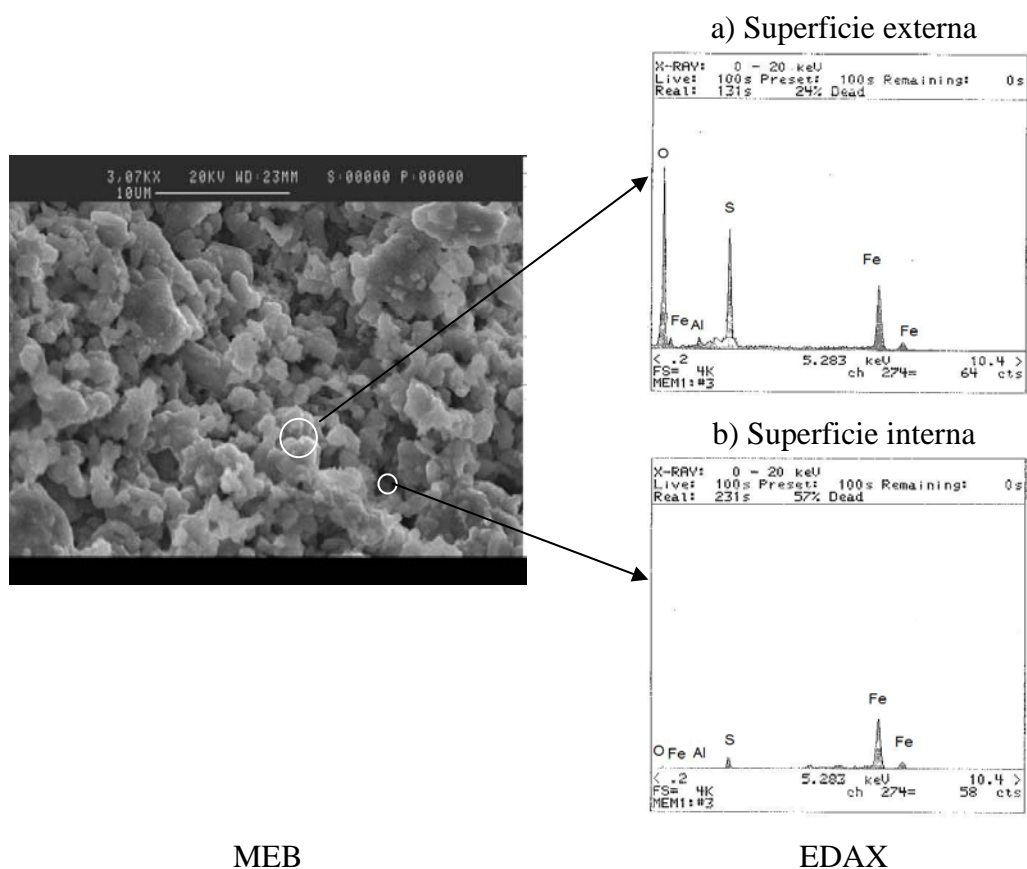


Figura 39. MEB y EDAX del Residuo 1 TT del SSD virgen en H₂S

En dicha figura se obtuvo una estructura del residuo con abundantes superficies internas o “agujeros” de menor tamaño en comparación con las encontradas en la Figura 38. Además, las partículas externas fueron más redondeadas, hecho que pudiera deberse al calentamiento al cual fue sometido la muestra.

El EDAX realizado a una superficie externa reportó una señal elevada de oxígeno, en comparación con la existente en la Figura 38. Al mismo tiempo, la señal o la altura del pico de azufre disminuyó para la superficie interna, invirtiéndose su relación con respecto al hierro, el cual fue un comportamiento similar al obtenido por el EDAX del Residuo 1 (Figura 38).

Adicionalmente, al analizar la composición elemental de una superficie interna, las señales de los elementos oxígeno y azufre fueron inferiores a las existentes en la superficie externa.

Para complementar la información acerca de los cambios ocurridos en la estructura del SSD con el tratamiento térmico, se determinó el área superficial promedio y volúmenes de poros existentes tanto en el SSD virgen como en su Residuo 1 TT por adsorción con nitrógeno y mercurio. Cabe destacar que con el nitrógeno se pueden obtener datos acerca del volumen y área superficial de microporos (diámetro de poro inferior a 20 Å) y mesoporos (diámetro de poro entre 20 y 500 Å) existentes en la muestra, además del área superficial total y con el mercurio se puede conocer el volumen y área de los macroporos (diámetro de poro superior a 500 Å) y de los mesoporos nuevamente^[59, 60]. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Es importante señalar que no se pudieron realizar los análisis superficiales de los residuos de capacidad de adsorción por limitaciones experimentales, referidas a la protección de los equipos de dichos análisis, por lo cual se recomendó la realización de éstos para detectar las contribuciones a la porosidad por parte de la sulfidación y del tratamiento térmico por separado.

Según los resultados de la adsorción con nitrógeno, se observó una tendencia a la disminución del área superficial total y de los mesoporos posterior al tratamiento térmico del residuo de capacidad de adsorción de H₂S.

Tabla 10. Porosidad del SSD virgen y su residuo en H₂S tratado térmicamente

Adsorbato	Parámetro	SSD virgen	Residuo 1 TT
Nitrógeno	Área superficial total BET (m ² /g) ⁽¹⁾	63	55
	Diámetro promedio poros (Å)	60 – 70	42 – 50
	Área superficial de microporos (m ² /g)	4	36
	Área superficial total de poros de diámetro entre 17 y 3000 Å (m ² /g)	59 – 67	47 – 57
	Volumen total de poros de diámetro entre 17 y 3000 Å (cm ³ /g)	0,10	0,06
Mercurio	Área total de poros de diámetro entre 0,03 y 300 µm (m ² /g)	20	20
	Diámetro de poro promedio (µm)	0,02	0,02
	Volumen total de intrusión de mercurio (cm ³ /g)	0,12	0,08
	Porosidad (%)	28	20

Nota ⁽¹⁾: Error método ± 2 a 5% ^[61]

Sin embargo, el área total de los microporos en la muestra virgen fue un 90% inferior a la presente en el Residuo 1 TT, de manera que pudo existir un aumento en el número de superficies internas de menor tamaño. Este comportamiento observado será objeto de estudios posteriores.

Por otro lado, el volumen total de los mesoporos y macroporos disminuyó en promedio un 35% posterior al tratamiento térmico. Según la adsorción con mercurio, como el área y el diámetro promedio de estos poros fueron semejantes en ambas muestras, la disminución en el volumen total de los poros pudo deberse a una reducción en el número de ellos, lo que se traduce en un residuo de tratamiento térmico menos poroso en un 30% aproximadamente, en comparación con la muestra virgen.

Estos resultados pudieron relacionarse con la disposición de los productos de reacción en la superficie del material SSD. Era de esperarse que la porosidad del sólido disminuyera al formarse los productos de reacción sobre la superficie, que limitan la continuación del secuestro de H₂S, como se apreció en los perfiles de presión y conversión en el tiempo.

En efecto, esta concordancia entre porosidad – productos ha sido estudiada anteriormente, donde otros científicos han determinado relaciones entre los cambios de porosidad del material con los volúmenes molares de las especies implicadas en un proceso. [62] Según la reacción (2) de secuestro de H₂S, la formación de FeS₂ con el consumo de Fe₃O₄ se encuentra en la relación molar 3:1 respectivamente. Entonces, para un mol de Fe₃O₄ reaccionado, que ocupa un volumen de 55ml, se producen 72ml de FeS₂ (referirse a los CÁLCULOS TIPO). Este aumento en el volumen de sólidos puede implicar una posible disminución del volumen total de los poros.

1.5. Aplicación de modelos propuestos para sistemas gas-sólido

La porosidad y la forma de reaccionar de un sólido con gases han sido estudiadas por muchos investigadores. Ellos han desarrollado modelos que tratan de explicar la manera de reaccionar de sistemas gas-sólido. A continuación se describen cinco modelos que se comparan con los diversos resultados obtenidos, a fin de identificar el que mejor se adapta cualitativamente a la reacción del H₂S con el SSD y al tratamiento térmico realizado al secuestrante.

1. **Modelo del Poro (Pore Model)**, propuesto por Ramachandran y Smith (1977), Chrostowski y Georgakis (1978) y Bhatia y Perlmutter (1981): considera que la porosidad de una partícula sólida consiste de poros cilíndricos en un material no poroso, donde la reacción toma lugar en la superficie del poro. Durante la reacción, el gas difunde en los poros, reacciona con sus paredes y forma una capa de productos. Seguidamente, el gas difunde en el sólido para continuar la

reacción, mientras que el diámetro de poro decrece, lo que ocasiona un sellado de los poros, limitando futuras conversiones. [62]

2. **Modelo del Grano (Grain Model)**, propuesto por Szekely y Evans (1970): éste considera que cada partícula del sólido está conformada por pequeños granos esféricos de material no poroso. Los intersticios entre los granos, es decir, los poros proveen la estructura porosa de la partícula en la cual la reacción con el gas se lleva a cabo. Cabe destacar que la reacción gas-sólido se describe de acuerdo al “unreacted shrinking core model”, propuesto por Levenspiel (1972), en el cual el sólido se consume desde la superficie hacia su interior, quedando los núcleos sin reaccionar (Figura 40) [63], siendo variable la difusividad efectiva del gas con la conversión [62, 64].

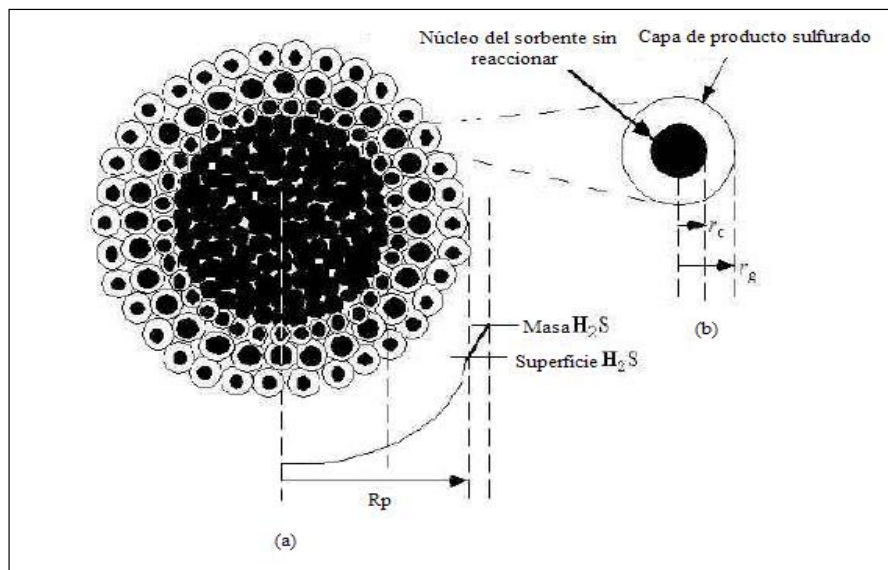


Figura 40. Modelo de reacción gas-sólido (unreacted shrinking core model) [63]

3. **Modelo del Grano-Micrograno (Grain-Micrograin model)**, desarrollado por Dam-Johansen et al.(1991): es una forma especial derivada del modelo anterior, en el cual se consideran dos tipos de granos: micro y macrogranos. En primer lugar, solamente los microgranos reaccionan con el gas de afuera hacia dentro, según el “unreacted shrinking core model” (Figura 40). A un cierto grado de conversión los microporos situados entre los microgranos se llenan del producto

de reacción. Posteriormente los macrogranos reaccionan de la misma forma que los microgranos. ^[62]

4. Modelo de Conversión Progresiva (Progressive conversion model), desarrollado por Levenspiel (1993): es un modelo simple que asume una partícula de textura homogénea con elevada porosidad. La reacción se lleva a cabo a través de la partícula. La resistencia a la transferencia de masa hace que la concentración del gas y la velocidad de reacción sean mayores en la superficie de la misma. Esto genera un perfil de conversión y concentración en ella. Además, plantea que ni la transferencia de masa ni la velocidad de reacción son completamente determinantes en la velocidad del proceso. Por tanto, la reacción no puede ser descrita por el “unreacted shrinking core model” o por un modelo de conversión uniforme. ^[62]

5. Modelo de crecimiento hacia adentro (Inward growth mode), propuesto por Schmalzried (1974) y aplicado por L.S. Fan y R. Jadhav (2002): plantea una difusión de iones S⁻² y una contradifusión de iones O⁻² que determina la formación de la capa de producto de reacción del óxido con H₂S. Este modelo fue desarrollado para la sulfidación del CaO con H₂S para formar CaS. Experimentos realizados con marcadores de platino mostraron la formación de una capa no porosa de producto CaS, donde ocurre una migración de iones S⁻² a través de ella en dirección a la interfase CaS/CaO. Aquí los iones S⁻² reaccionan con el CaO para formar CaS. Para satisfacer los balances locales de masa, surge una contradifusión de iones O⁻² desde la interfase CaS/CaO hacia la interfase CaS/gas H₂S. ^[63]

A continuación, en la Tabla 11 se presenta el análisis de las evidencias experimentales obtenidas con los ensayos de capacidad de adsorción de H₂S y con el tratamiento térmico, a través de los postulados de los diferentes modelos arriba enunciados.

Tabla 11. Correspondencia de las evidencias experimentales con los modelos propuestos (I)

Resultado	Evidencia experimental / Código del modelo	1	2	3	4	5
Según la remoción de H₂S:						
<i>a</i>	Tendencia a la estabilización de la presión de H ₂ S al final de los ensayos de capacidad de adsorción y el H ₂ S es el reactivo limitante	X	X	X	X	
<i>b</i>	Detección de dos zonas en la gráfica de la rapidez de la conversión en función de la conversión			X?	X	
Según el azufre captado en el SSD:						
<i>c</i>	El contenido de azufre del primer residuo de adsorción se incrementó en comparación con el SSD virgen.	X	X	X	X	X?
<i>d</i>	El porcentaje de azufre de los residuos de adsorción y tratamiento térmico del SSD no varió significativamente.	-	-	-	-	-
<i>e</i>	Los TGA de los residuos en H ₂ S mostraron una pérdida de masa del 6,7% relacionada a la presencia de compuestos azufrados.	-	-	-	-	-
<i>f</i>	El DRX postula formación de pirita (FeS ₂) y existencia del substrato inicial magnetita (Fe ₃ O ₄) en el primer residuo de adsorción.	X	X	X	X	X
<i>g</i>	El DRX mostró que no hay cambios en la mineralogía del producto del tratamiento térmico a 300°C.	-	-	-	-	-

Tabla 11. Correspondencia de las evidencias experimentales con los modelos propuestos (II)

Resultado	Evidencia experimental / Código del modelo	1	2	3	4	5
Según características superficiales:						
<i>h</i>	El EDAX mostró una variación de la relación de las señales S/Fe entre superficies externa e interna.	X?	X	X	X	X?
<i>i</i>	Tratamiento térmico varió la morfología del producto y la intensidad de las señales de los elementos S, O y Fe entre las superficies externa e interna.	-	-	-	-	-
<i>j</i>	La sulfidación y el tratamiento térmico en conjunto disminuyen área superficial total y porosidad del sólido.	Xs	Xs	Xs	Xs	
<i>k</i>	En cambio, el área superficial de los microporos aumentó posterior a la sulfidación y al tratamiento térmico.	-	-	-	-	-

Notas:

a) Los números del 1 al 5 se codifican en los siguientes modelos: 1. Modelo del Poro, 2. Modelo del Grano, 3. Modelo del Grano – Micrograno, 4. Modelo de Conversión Progresiva y 5. Modelo de crecimiento hacia adentro.

b) La marca “X” representa la existencia de una correspondencia entre la evidencia experimental señalada y el modelo marcado. La combinación “X?” se refiere que la correspondencia con la evidencia experimental se consiguió posterior a una interpretación del modelo. La combinación “Xs” aplica solo a la sulfidación y no considera el efecto causado por el tratamiento térmico.

c) La marca “-” representa que ningún modelo presentado propone alguna conclusión o explicación sobre el aspecto mencionado, por lo cual no son comparables las evidencias experimentales con los postulados. Cabe destacar que se colocó dicha marca para todos los resultados del tratamiento térmico.

Las consideraciones tomadas para el llenado de la Tabla 11 se recolectaron de los análisis de resultados de cada sección anterior. Aquéllas adicionales se describen a continuación, de acuerdo al resultado señalado:

- Resultado *a*: Los modelos señalados expresan la formación de los productos sobre la superficie del sólido, que limitan la conversión alcanzada.
- Resultado *b*: El modelo del Grano-Micrograno (3) plantea un orden de llenado de los poros en función de la conversión, que se pudiera relacionar con dos fenómenos que influyen en el proceso de secuestro: la reacción química y la resistencia a la transferencia de masa del gas en el producto formado.
- Resultado *c*: Se señalan todos los modelos porque en ellos ocurre una reacción química, verificada por la evidencia experimental estudiada. El modelo de crecimiento hacia adentro (5) se señala con interrogante por desconocerse la ocurrencia o no de difusión de iones en el residuo del SSD.
- Resultado *f*: Hay reacción química en todos los modelos, que corresponde a lo mostrado por el resultado estudiado.
- Resultado *h*: La interrogante para el modelo del poro (1) se refiere a que en la bibliografía consultada ^[62] se expresa que la reacción ocurre en la superficie del poro, mas no hace referencia a la superficie externa de la partícula. Igualmente, la descripción encontrada del modelo de crecimiento hacia adentro (5) ^[63] no hace distinción entre una superficie externa y una interna. Sin embargo, no se descarta la ocurrencia de alguna difusión de iones en el sólido. Para los modelos restantes, la inversión en las señales de S/Fe pueden sugerir una reacción de afuera hacia adentro del sólido.
- Resultado *j*: El subíndice “s” se debe a que sólo se conoce que los productos de la sulfidación disminuyen el área superficial al depositarse sobre la partícula de

SSD, mas se desconoce la contribución individual del tratamiento térmico a dicho parámetro.

Una vez confrontados los modelos existentes con los resultados conseguidos, se observó que ninguno toma en consideración el efecto de la aplicación de calor en el sólido previo a su contacto con el gas. Por ende, ninguno es capaz de explicar el hecho que el Residuo 1 TT del tratamiento térmico a 300°C tuvo una capacidad de adsorción residual de H₂S, sin presentar algún incremento en su contenido de azufre conforme a una reacción con el H₂S.

Específicamente, el SSD virgen tuvo una capacidad de adsorción de (0,18 lbH₂S/lb sec) y su Residuo 1 presentó un incremento del 25% en su contenido de azufre (Tabla 9). Por tanto se esperaba que el Residuo 1 TT del tratamiento térmico, que tuvo una capacidad de adsorción inferior en un 30% al del SSD virgen (0,13 lbH₂S/lb sec), hubiera tenido un incremento en el contenido de azufre de su Residuo 2, por lo menos del 50%. Sin embargo, los porcentajes de azufre de los residuos de adsorción y del tratamiento térmico fueron equivalentes dentro de la precisión del análisis, como ya se mencionó anteriormente.

Entonces se propone que durante la segunda capacidad de adsorción pudo no ocurrir apreciablemente la reacción del SSD con el H₂S, sino solamente una adsorción del gas en el sólido, provocada posiblemente por algún cambio en la superficie del SSD producto del tratamiento térmico aplicado.

Así que el tratamiento térmico a 300°C produce un cambio en la superficie del residuo de capacidad de adsorción, como una especie de activación de centros, liberándose una cantidad de compuestos azufrados, que le permiten a la capa de sulfuro de hierro adsorber nuevamente H₂S, sin reaccionar apreciablemente el sólido con este gas.

2. SSD gastado en campo

En esta sección se muestran los resultados de los ensayos de capacidad de adsorción en 120 psig de H₂S y de tratamiento térmico realizados al secuestrante gastado en campo. Para estas condiciones se realizaron dos vías experimentales: la primera (secuencia A) continúa el orden pautado en la Figura 27 y la segunda (secuencia B) estudia el efecto del tratamiento térmico aplicado directamente a la muestra proveniente de campo. Dichas secuencias se encuentran representadas en la Figura 41.

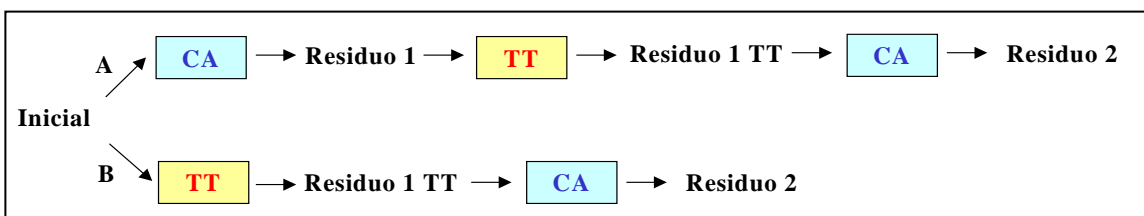
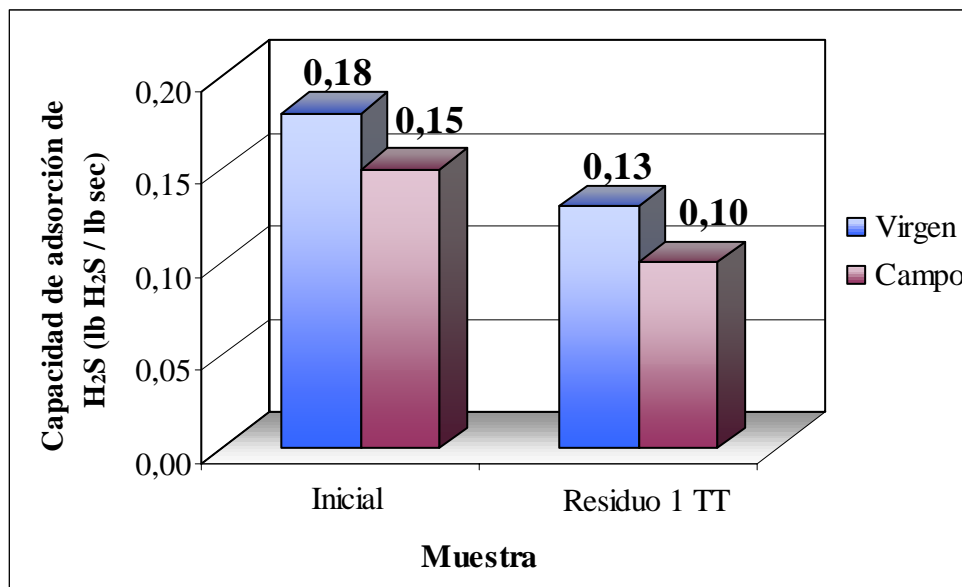


Figura 41. Secuencia experimental de los ensayos con el SSD gastado en campo en atmósfera de H₂S

2.1. Secuencia A del SSD gastado en campo (SSD campo)



Nota: Errores: ± 0,01 lb H₂S / lb sec para 4,00 g de muestra, ± 0,02 lb H₂S / lb sec para 2,50g de muestra y ± 0,03 lb H₂S / lb sec para 1,98 g de muestra.

Figura 42. Capacidades de adsorción de H₂S del SSD virgen y gastado en campo anterior y posterior al tratamiento térmico, en 120 psig H₂S y 40°C (secuencia A)

En la Figura 42 se reportan las capacidades de adsorción de H₂S obtenidas para el SSD gastado en campo anterior y posterior al tratamiento térmico. En primer lugar se aprecia que el SSD campo en su estado inicial posee una capacidad de adsorción residual de H₂S, lo que significó que no se agotó completamente durante la ejecución de la prueba de demostración a escala comercial realizada en Muscar. Dicha capacidad fue un 16% inferior a la obtenida con el SSD virgen.

Por otro lado, el residuo del tratamiento térmico también experimentó una capacidad de adsorción de H₂S, la cual fue un 33% inferior a la presentada por la muestra SSD campo en su estado inicial. Esta disminución puede relacionarse con una especie de desgaste del secuestrante sólido para remover H₂S del medio, producido en los ciclos de sulfurización y de tratamiento térmico.

Además, obsérvese que tanto la muestra virgen como la proveniente de campo experimentaron una pérdida en su capacidad de adsorción de H₂S cercana al 30% posterior al tratamiento térmico realizado a 300°C, pudiendo representar una tasa de desgaste frente a un intento de recuperación del lecho a la temperatura mencionada.

La composición química y mineralógica de la muestra de campo con sus residuos se encuentra en la Tabla 12. El SSD campo en su condición inicial presenta sulfuros de hierro provenientes de la reacción de secuestro de H₂S ocurrida durante la prueba de demostración a escala comercial.

Igualmente, en esta tabla se observa un incremento en el porcentaje de azufre del primer residuo de adsorción, producto de la incorporación del H₂S a la estructura del secuestrante en forma de pirita (FeS₂).

El residuo del tratamiento térmico presentó un óxido de hierro, maghemita, que pudo provenir tanto de la muestra inicial como de una oxidación de la magnetita en presencia de aire, según la reacción (5).^[65, 66]

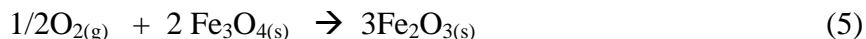


Tabla 12. Fases minerales y composición química del SSD campo y sus residuos en 120 psig de H₂S (secuencia A)

Análisis	Inicial	Residuo 1	Residuo 1 TT	Residuo 2
DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ (*) Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) Hematita: Fe ₂ O ₃ (*) Marcasita: FeS ₂ (*)	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) --- ---	--- Pirita: FeS ₂ Maghemita: Fe ₂ O ₃ --- Marcasita: FeS ₂	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ Maghemita: Fe ₂ O ₃ --- Marcasita: FeS ₂
% S ⁽¹⁾	5,16	17,50	19,20	21,63

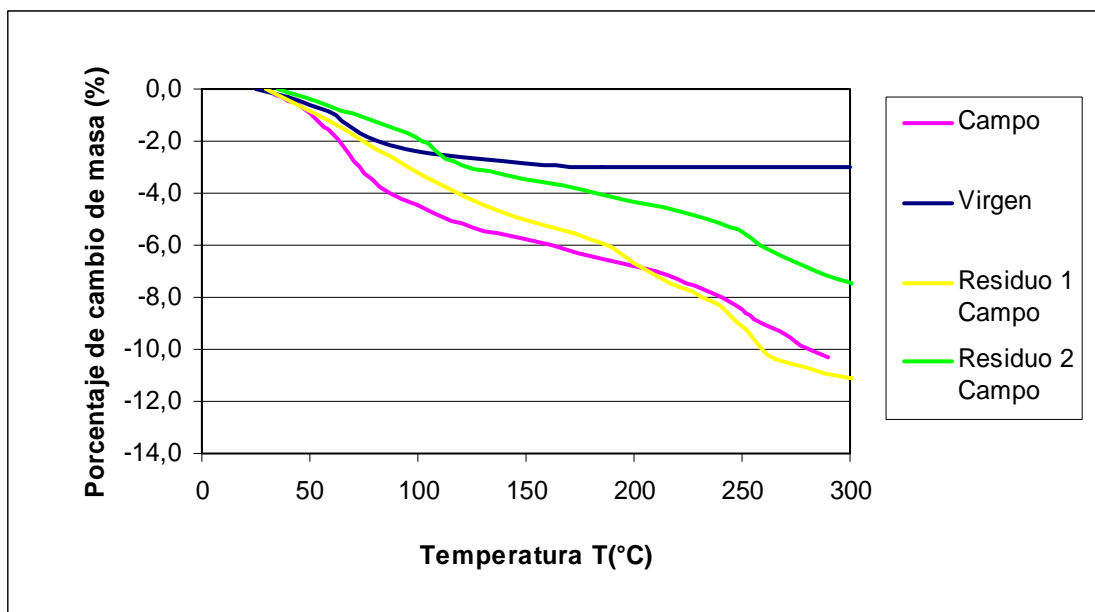
Nota: ⁽¹⁾ Porcentaje másico. Precisión: ± 1%. ^[47]

En relación a los porcentajes de azufre, los pertenecientes al primer residuo de adsorción y de tratamiento térmico fueron similares considerando la precisión del método. Igualmente, la diferencia entre los contenidos de azufre de la muestra de tratamiento térmico y el residuo de la segunda adsorción en H₂S se encontró dentro de dicha precisión. No obstante, entre el Residuo 1 y el Residuo 2 existió un aumento de este elemento, producto de su incorporación en el sólido a través de la reacción de secuestro.

Por otra parte, al comparar los contenidos de azufre de las muestras iniciales del SSD virgen y del SSD campo con sus respectivos valores de capacidad de adsorción (Figura 42), se aprecia que la muestra con mayor porcentaje de azufre removió menor cantidad de H₂S del medio y viceversa.

Con respecto a la variación de las masas del SSD campo y sus residuos en H₂S con la temperatura, en la Figura 43 se muestran los análisis termogravimétricos, junto con el obtenido para el SSD virgen. De esta figura se observa la continua pérdida de masa del SSD campo y sus residuos en el rango de temperaturas estudiado. Igualmente, la disminución ocurrida a temperaturas hasta 100°C aproximadamente se adjudicó a la evaporación de agua contenida en la muestra. Por otra parte, la no estabilización de la masa con la temperatura fue indicio de la presencia de compuestos, como lo ocurrido con los

residuos del SSD virgen, que se pudieron descomponer durante el análisis termogravimétrico.



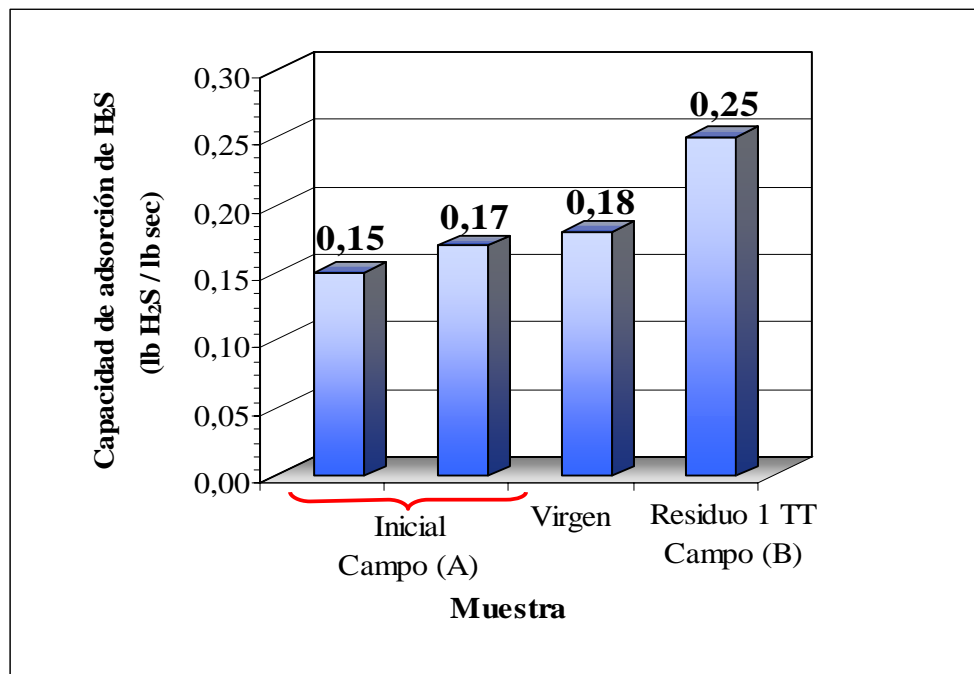
Nota: Masa inicial del SSD virgen: $0,14 \times 10^{-3}$ lb (64,366 mg)
Masa inicial del SSD campo: $0,11 \times 10^{-3}$ lb (49,353 mg)
Masa inicial del residuo 1 del SSD campo en H₂S: $0,75 \times 10^{-4}$ lb (34,027 mg)
Masa inicial del residuo 2 del SSD campo en H₂S: $0,10 \times 10^{-3}$ lb (45,326 mg)

Figura 43. TGA del SSD campo y del SSD virgen con sus residuos en H₂S, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min

Cabe destacar que no se observó alguna tendencia entre los porcentajes de azufre de las muestras y la pérdida de masa ocurrida hasta 300°C.

2.2. Secuencia B del SSD gastado en campo (SSD campo)

Continuando con la secuencia restante de la Figura 41, en la Figura 44 se comparan las capacidades de adsorción de H₂S obtenidas por el SSD virgen, por el SSD campo en la secuencia A y la obtenida en el residuo de tratamiento térmico del SSD campo en la secuencia B.



Nota: Errores: $\pm 0,01$ lb H₂S / lb sec para 4,00g de muestra y $\pm 0,03$ lb H₂S / lb sec para 1,70 g de muestra.

Figura 44. Capacidades de adsorción de H₂S del SSD virgen y gastado en campo anterior y posterior al tratamiento térmico, en 120 psig H₂S y 40°C (secuencia B)

Cabe destacar que para el SSD campo se muestran dos resultados de adsorción de H₂S, siendo uno de ellos el obtenido en el presente trabajo (4,00 g muestra) y el restante el valor de capacidad de adsorción de H₂S recopilado de un trabajo anterior (1,70 g muestra), cuyo ensayo fue efectuado a las mismas condiciones de presión y temperatura establecidas en el Método Experimental^[67]. Aunque al considerar los errores experimentales estos resultados son equivalentes, se podría decir que existe una dispersión en los valores de capacidad de adsorción, posiblemente asociada a la irregularidad o heterogeneidad en la granulometría del sólido.

En relación con la capacidad de adsorción de H₂S obtenida para el residuo del tratamiento térmico del SSD campo, ésta fue un 39% superior a la suministrada por el SSD virgen (4,00g) y un 67% mayor a la correspondiente al SSD campo, lo que indicó que la

aplicación de calor directamente a la muestra gastada en campo pudo producir algún cambio en la muestra, aumentando la capacidad del sólido a la remoción de H₂S.

En lo que se refiere a la composición mineralógica y elemental de las muestras, en la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos para el SSD campo y sus residuos en la secuencia B.

Tabla 13. Fases minerales y composición química del SSD campo y sus residuos en 120 psig de H₂S (secuencia B)

Análisis	Inicial	Residuo 1 TT	Residuo 2
DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ (*) Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) Hematita: Fe ₂ O ₃ (*) Marcasita: FeS ₂ (*)	Magnetita: Fe ₃ O ₄ --- --- Hematita: Fe ₂ O ₃ Marcasita: FeS ₂	--- Pirita: FeS ₂ Maghemita: Fe ₂ O ₃ --- Marcasita: FeS ₂ Melanterita: FeSO ₄ .7H ₂ O
% S ⁽¹⁾	5,35	3,39	25,95

Nota: ⁽¹⁾ Porcentaje másico. Precisión: ± 1%. ^[47]

Acerca de la diferencia de los contenidos de azufre de la muestra inicial y su residuo de tratamiento térmico, nuevamente ésta se encontró dentro de la precisión del análisis. Por otra parte, en el Residuo 1 TT se apreció la presencia de hematita Fe₂O₃ derivado posiblemente de la oxidación y calentamiento de la magnetita (Figura 45) o, inclusive, originario de la muestra inicial.

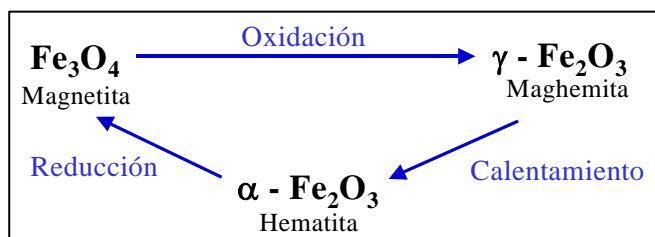


Figura 45. Transformación de los óxidos de hierro ^[65]

Una vez sometido el Residuo 1 TT a una reacción con H₂S, se produjo un aumento en el porcentaje final de azufre de la muestra en 23%, producto de la incorporación del gas a la matriz del sólido. Este incremento en el contenido de azufre era muy similar al obtenido en el Residuo 1 en H₂S del SSD virgen (Tabla 9).

Este hecho podría interpretarse como si ambas muestras hubiesen alcanzado una concentración de azufre de equilibrio en el sólido a la presión y temperatura estudiadas. En efecto, los porcentajes de azufre en los Residuos 2 de las muestras estudiadas se encontraron cercanos a este valor. Esto traería como consecuencia que el tratamiento térmico pudo aumentar la capacidad de remoción de H₂S del SSD campo hasta igualar e, incluso, sobrepasar a la obtenida con el SSD virgen (Figura 44).

Cabe destacar que de todos los residuos de tratamiento térmico estudiados hasta este punto, el residuo 1 TT del SSD campo en la secuencia B era el único que presentó el óxido hematita, el cual puede reaccionar con H₂S posteriormente ^[68, 69], además de un bajo contenido de azufre producto de la secuencia experimental empleada, lo que pudo provocar su elevada capacidad de adsorción de H₂S.

En cuanto al Residuo 2 del SSD campo en esta secuencia, éste presentó un compuesto adicional: la melanterita (FeSO₄·7H₂O), que es un sulfato de hierro hidratado que pudo derivarse de la degradación de la marcasita (FeS₂). ^[29]

Por otra parte, al comparar los contenidos de azufre de los residuos del tratamiento térmico para las secuencias A (Tabla 12) y B (Tabla 13), el porcentaje de azufre para la segunda fue un 80% inferior al existente en la muestra A, lo cual se relacionó con sus capacidades de adsorción de H₂S: la adsorción ofrecida en la secuencia A (Figura 42) fue 60% inferior a la obtenida en la secuencia B (Figura 44). Entonces, al someter el SSD campo en primer lugar a un ensayo de capacidad de adsorción de H₂S en la secuencia A, aumentó su contenido de azufre que, aunque se sometió a tratamiento térmico a 300°C, fue superior al contenido presentado por la muestra de la secuencia B. Por ello, su capacidad de adsorción de H₂S sería inferior.

Capítulo V

RESULTADOS EN ATMÓSFERA DE CO₂ Y H₂S/CO₂

Esta sección comprende los ensayos de capacidad de adsorción realizados con CO₂ y una mezcla de gases que trata de representar las condiciones de operación en campo (presiones parciales de H₂S y CO₂ calculadas a partir de 1200 psig de un gas con 40ppm H₂S y 8% CO₂).

El CO₂ en un compuesto que junto con el H₂S necesitan ser removidos del gas natural, ya que son corrosivos en presencia de agua. En el gas procesado en Muscar, al norte del Estado Monagas, existe una proporción promedio de estos gases en 1:2000 H₂S:CO₂, de manera que es conveniente estudiar la influencia del CO₂ en el secuestro del H₂S por el lecho SSD por su gran abundancia relativa con respecto al sulfuro de hidrógeno.

En primer lugar se presentan los resultados de adsorción del lecho SSD virgen y gastado en campo en una atmósfera de CO₂ y luego en una combinación de H₂S / CO₂ que trata de representar las condiciones promedio de operación en campo, mencionadas con anterioridad.

1. Ensayos en 120 psig CO₂

En la Figura 46 se presenta la secuencia experimental realizada para los ensayos en atmósfera de CO₂.

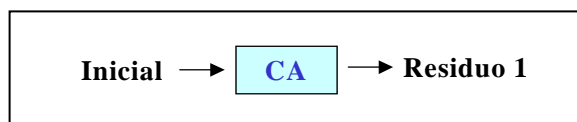


Figura 46. Secuencia experimental de los ensayos en 120 psig CO₂

Se sometieron 4g del SSD virgen y gastado en campo a ensayos de capacidad de adsorción en 120 psig de CO₂, 40°C durante 24 horas. Los residuos fueron caracterizados por difracción de rayos X, termogravimetría y análisis elemental.

En la Figura 47 se presentan el perfil de la variación de la presión del sistema en el tiempo para el SSD virgen, y su comparación con el obtenido en atmósfera de H₂S, mostrado en el capítulo previo.

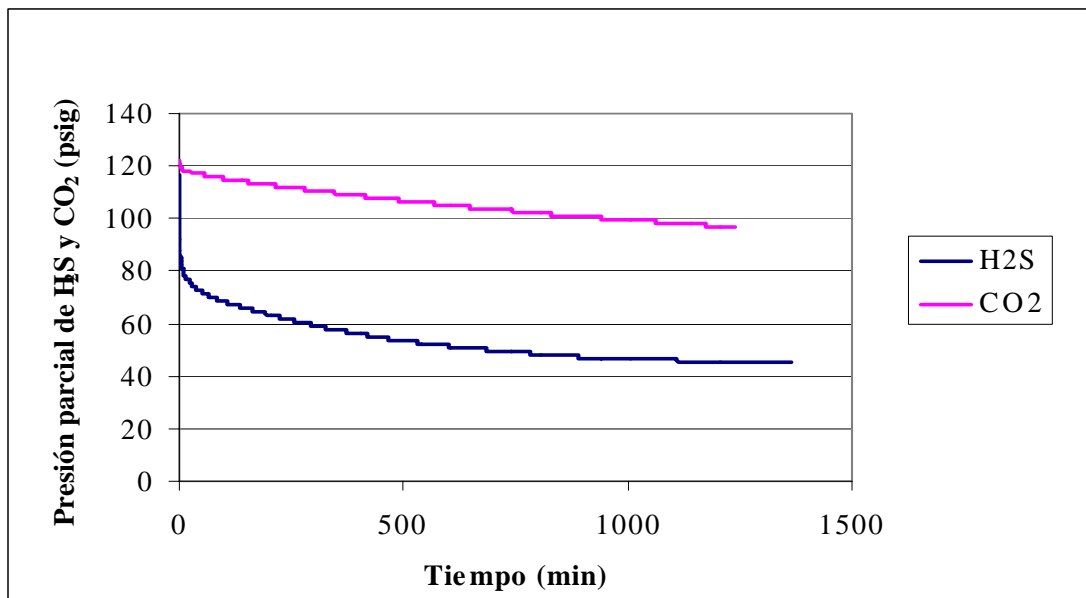
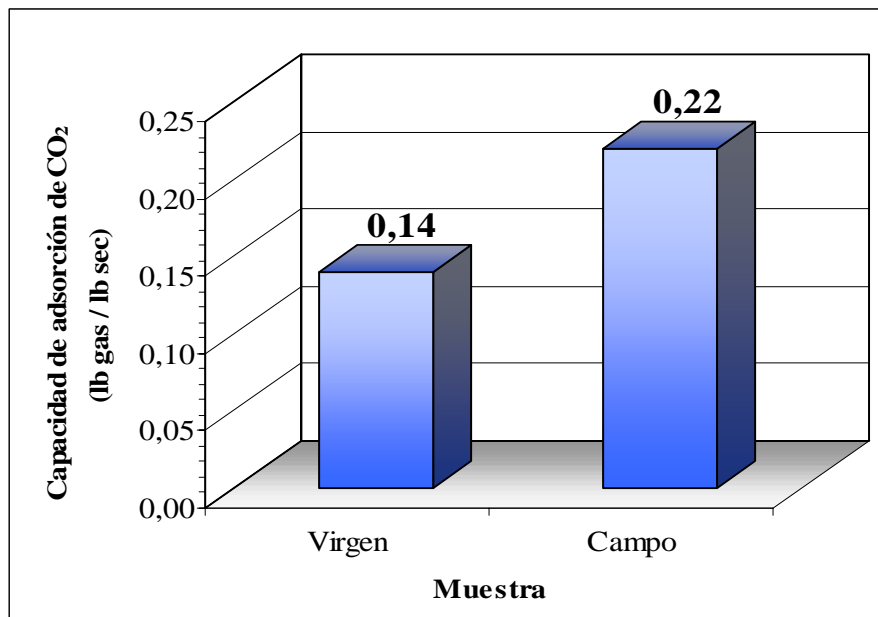


Figura 47. Variaciones de la presión del sistema en el tiempo para el SSD virgen (4,00g o $0,9 \times 10^{-2}$ lb), a 40°C, 120 psig de H₂S y 120 psig de CO₂.

En primer lugar se observó que el comportamiento de la variación de la presión del sistema en el tiempo fue diferente para las atmósferas evaluadas.

Con el CO₂ la tendencia de la curva fue prácticamente lineal en comparación con la forma curvilínea del ensayo en H₂S. Esto pudo deberse a que con el sulfuro de hidrógeno ocurre una adsorción con reacción química en el sólido, en cambio el dióxido de carbono pudo solamente adsorberse en el SSD a las condiciones evaluadas. Se presume que ocurre una fisisorción del CO₂ en el SSD, pero el tipo de adsorción tendría que investigarse en trabajos posteriores.

Por otro lado, en la Figura 48 se comparan las capacidades de adsorción de CO₂ obtenidas en los ensayos con el SSD virgen y SSD campo.



Nota: Errores: $\pm 0,02$ lb CO₂ / lb sec para 4,00g de muestra y $\pm 0,04$ lb H₂S / lb sec para 2,00g de muestra.

Figura 48. Capacidades de adsorción de H₂S del SSD virgen y gastado en campo, en 120 psig CO₂ y 40°C

La fijación de CO₂ por el SSD campo fue un 60% superior a la del SSD virgen. Si se comparan las composiciones y fases mineralógicas de ambas muestras en su estado inicial, reportadas en la Tabla 14, se aprecia que la muestra de campo difiere del sólido virgen por presentar sulfuros de hierro, producto de su reacción con H₂S durante la prueba de demostración, además de óxidos de fórmula Fe₂O₃. Entonces, como el fenómeno de adsorción depende en parte de la naturaleza del substrato ^[38], estos compuestos pudieron adsorber al CO₂ en mayor proporción que la magnetita del SSD virgen.

A partir de esto, se pudiera plantear que los residuos del SSD gastados en campo pudieran emplearse para adsorber CO₂ en otros sistemas de purificación ^[57]. Esto amerita estudios adicionales relacionados con el manejo de estos desechos, debido a su toxicidad ^[70] e inestabilidad. Por ejemplo, se podría plantear un esquema de tratamiento de los desechos previo a su transporte. Una práctica usada en campo con otros secuestrantes comerciales de H₂S es el lavado de los residuos con agua, que permite retirar parte del

azufre contenido en dichos sólidos, para después disponerlos en los depósitos respectivos.

[18]

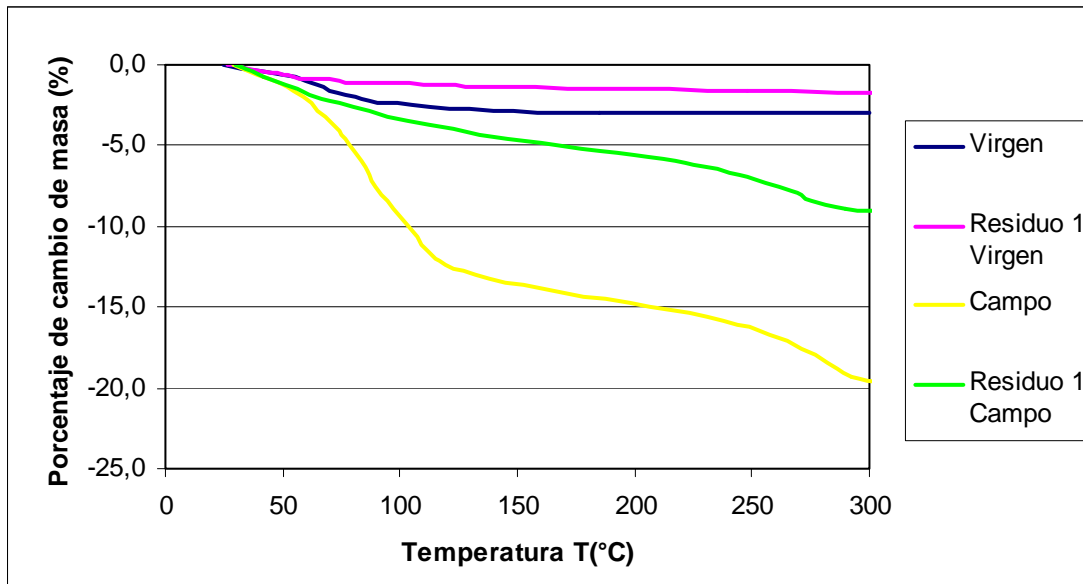
Tabla 14. Fases minerales y composición química del SSD virgen y campo, con sus residuos en 120 psig de CO₂

Análisis	SSD virgen		SSD campo	
	Inicial	Residuo 1	Inicial	Residuo 1
DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ (*) Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) Hematita: Fe ₂ O ₃ (*) Marcasita: FeS ₂ (*)	Magnetita: Fe ₃ O ₄ --- --- Hematita: Fe ₂ O ₃ (*) --- Sulfito de Hierro: FeS (*)
% C ⁽¹⁾	< 0,01	0,17	< 1	0,17

Nota ⁽¹⁾: Porcentajes máxicos. Precisión ± 2,4% ^[71]

En relación con el análisis de los residuos de capacidad de adsorción de CO₂ de la muestra virgen y gastada en campo (Tabla 14), a nivel general no se observó algún carbonato de hierro, como la siderita ^[14], o cambios en la mineralogía de ambas muestras que indicaran alguna reacción ocurrida con el CO₂. Las variaciones en el contenido de carbono se encontraron dentro de la precisión del análisis para ambos residuos.

Con respecto a la variación de las masas del SSD virgen y campo con sus residuos con la temperatura, en la Figura 49 se muestran los análisis termogravimétricos realizados. En ella se aprecia que ambos residuos perdieron menor masa que sus respectivas muestras iniciales. Sin embargo, la forma de las curvas a partir de los 100°C aproximadamente es similar entre las respectivas parejas de sólidos. Esto pudo relacionarse con el hecho que la mineralogía no presentó algún cambio considerable entre los residuos y las muestras vírgenes. Con esto se pudiera decir que la tendencia en los termogramas se encuentra íntimamente ligada a su composición mineralógica. Por otra parte, la variación observada a temperaturas inferiores a 100°C pudo deberse a diferencias en el contenido de agua inicial en los sólidos.



Nota: Masa inicial del SSD virgen: $0,14 \times 10^{-3}$ lb (64,366 mg)
 Masa inicial del residuo 1 virgen: $0,71 \times 10^{-4}$ lb (32,415 mg)
 Masa inicial del SSD campo: $0,12 \times 10^{-3}$ lb (57,628 mg)
 Masa inicial del residuo 1 campo: $0,97 \times 10^{-4}$ lb (45,576mg)

Figura 49. TGA del SSD virgen y campo con sus residuos en CO₂, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min

2. Ensayos en 0,05 psig H₂S y 96 psig CO₂

En esta sección se describen los resultados obtenidos con concentraciones de H₂S y CO₂ que representan las existentes promedio en campo: 40 ppm H₂S y 8% CO₂ en 1200 psig (presión de operación de las torres de endulzamiento en Muscar, edo. Monagas) a 40°C. Como la presión parcial de H₂S en esas condiciones es pequeña (0,05 psig), se realizó una mezcla de N₂/H₂S en proporción de 5 psig H₂S/ 1000 psig mezcla, inyectándose 10 psig del gas para obtener la presión parcial de sulfuro de hidrógeno deseada en el autoclave. Por ende, la presión inicial del experimento fue de 106 psig (10 psig H₂S/N₂ + 96 psig CO₂ = 106 psig).

2.1. SSD virgen

La secuencia experimental realizada para los ensayos con el secuestrante virgen en atmósfera de campo o mezcla de gases es la expresada en la Figura 27.

En la Figura 50 se presenta el perfil de la variación de la presión del sistema para 4g de SSD virgen en atmósfera de campo, además de los correspondientes a las atmósferas ya discutidas previamente.

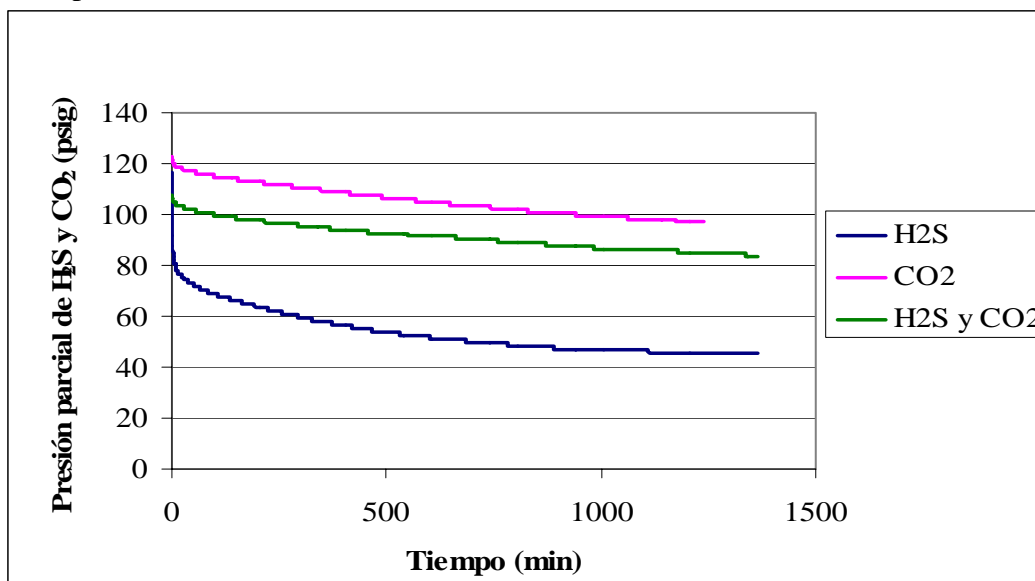
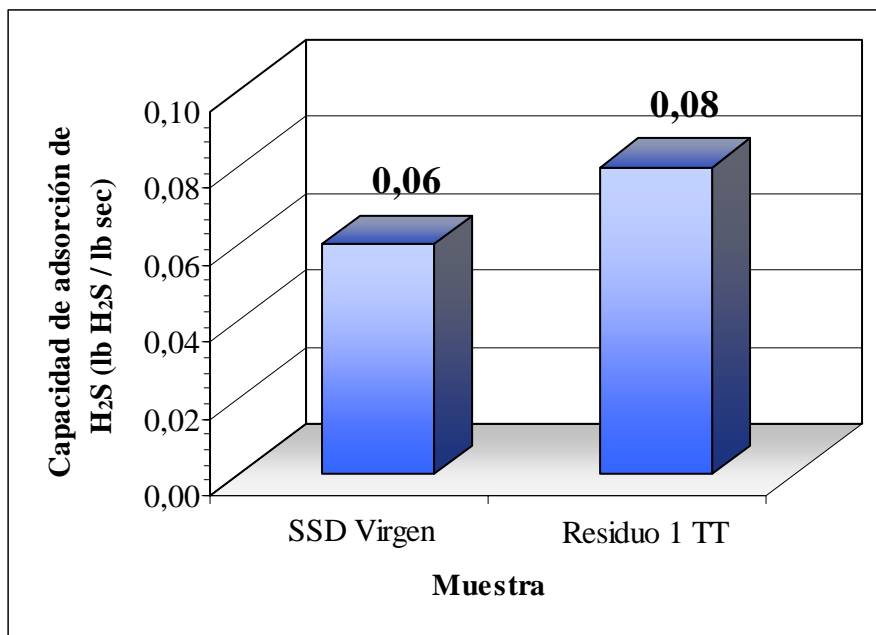


Figura 50. Variaciones de la presión del sistema en el tiempo para el SSD virgen (4,00g o $0,9 \times 10^{-2}$ lb), a 40°C, 120 psig de H₂S, 120 psig de CO₂ y en combinación 0,05 psig H₂S y 96 psig CO₂.

En ella se aprecia que el perfil de presiones en mezcla de gases es muy similar al presentado en atmósfera de CO₂. Esto puede deberse a que a las condiciones operacionales evaluadas, donde el CO₂ es mayoritario con respecto al H₂S, la adsorción del CO₂ pudo dominar sobre la reacción del H₂S con el SSD.

Además, no se observó un cambio apreciable en la pendiente de la curva que indicara una posible finalización de la reacción por alguna resistencia a la transferencia de masa, como lo ocurrido en atmósfera de H₂S.

En la Figura 51 se comparan las adsorciones de H₂S obtenidas en los ensayos de capacidad de adsorción.



Nota: Errores: $\pm 0,01$ lb H₂S / lb sec para 4,00g de muestra y $\pm 0,03$ lb H₂S / lb sec para 2,20 g de muestra.

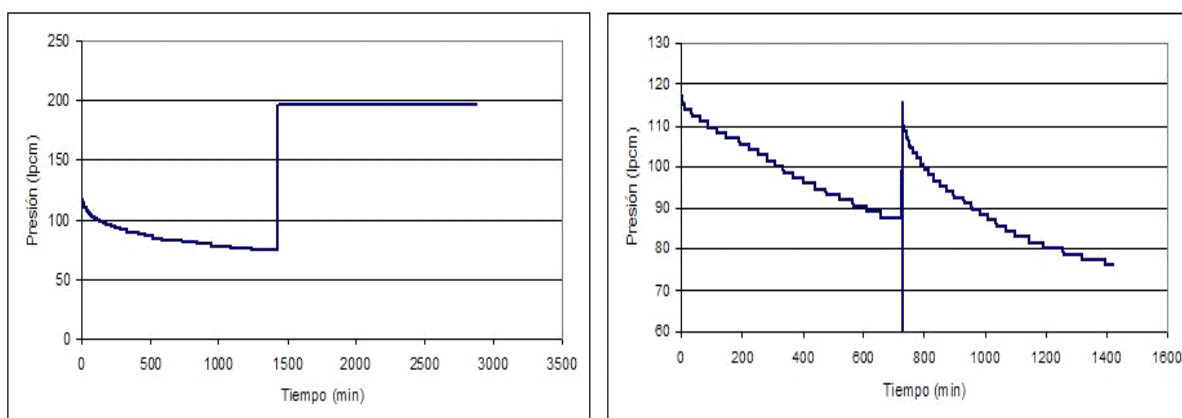
Figura 51. Capacidad de adsorción de H₂S del SSD virgen anterior y posterior al tratamiento térmico, en 0,05 psig H₂S y 96 psig CO₂

Ambas muestras obtuvieron capacidades de adsorción de H₂S equivalentes en la atmósfera de campo estudiada, considerando los errores experimentales asociados. Aparentemente, el tratamiento térmico no causó un cambio en la capacidad de adsorción de H₂S en la atmósfera de campo simulada.

Además, la capacidad de adsorción del secuestrante virgen fue inferior un 67% con respecto a la obtenida en 120 psig H₂S (Figura 31) y un 57% inferior en 120 psig CO₂ (Figura 48). Esto pudo deberse en parte a que la adsorción de un gas en un sólido se ve desfavorecida a bajas presiones, de manera que la capacidad de adsorción de H₂S sería menor al ser inferior la presión inicial de los ensayos en mezcla de gases (presión de la mezcla H₂S/CO₂: 106 psig) en comparación con las obtenidas en los experimentos realizados a 120 psig.

Igualmente, pudo existir una interferencia del CO₂ en la adsorción del H₂S por el SSD, similar a una competencia de ambos gases por el secuestrante, que provocara la disminución observada en la capacidad de adsorción de H₂S en mezcla de gases (H₂S/CO₂), en referencia a las obtenidas en las dos atmósferas restantes.

En un trabajo previo [72] se estudió dicha competencia entre los gases mencionados. Se realizaron dos experimentos de capacidad de adsorción con 1,7 g de SSD y 5ml de agua, donde la cantidad de agua corresponde a un máximo de adsorción según la Figura 26 mostrada previamente. En la Figura 52 se registra la variación de la presión del sistema en función del tiempo, donde en la figura a) se inyectaron 120 psig de H₂S y luego de 24 horas se agregaron 120psig de CO₂ a 40°C, y en la figura b) se invirtió el orden de inyección de los gases, retirando el CO₂ remanente previa a la inyección del H₂S.



a) Primera inyección de H₂S y segunda inyección de CO₂.

b) Primera inyección de CO₂ y segunda inyección de H₂S.

Figura 52. Variación de la presión parcial del gas en función del tiempo para los ensayos de inyección de gas, 40°C, 120 psig H₂S y 120 psig CO₂ [72]

Del estudio se concluyó que la inyección del CO₂ no modifica el sistema de interacción del SSD con el H₂S, siendo los productos de reacción con el H₂S más estables que la posible fisisorción del CO₂ sobre el SSD [72]. Esta adsorción sería reversible al despresurizar el autoclave. Una interpretación de la figura b) plantea que si no hubiera ocurrido esta desorción al despresurizar el sistema, el perfil de variación de presión en

presencia de H₂S fuera lineal, debido al CO₂ presente, análogamente al comportamiento obtenido en mezcla de gases de la Figura 50, y no curvilíneo como se observó en la figura b).

En relación con la composición mineralógica y de azufre del SSD virgen y sus residuos en la mezcla de gases estudiada, en la Tabla 15 se registran los resultados obtenidos.

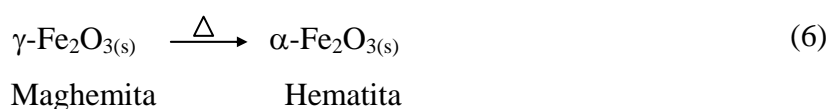
Tabla 15. Fases minerales y composición química del SSD virgen con sus residuos en 0,05 psig H₂S y 96 psig CO₂

Análisis	Inicial	Residuo 1	Residuo 1 TT	Residuo 2
DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄	--- Hematita: Fe ₂ O ₃ Maghemita: Fe ₂ O ₃	--- Hematita: Fe ₂ O ₃ Maghemita: Fe ₂ O ₃
% S ⁽¹⁾	0,03	0,136	0,069	0,089

Nota: ⁽¹⁾ Porcentaje máscico. Precisión: ± 1%. ^[47]

De esta tabla se observó que los ensayos de capacidad de adsorción en la atmósfera de H₂S/CO₂ propuesta no causaron cambios en las fases minerales de las muestras, que fueran apreciables para el difractómetro de rayos X (concentraciones menores al 1%), tanto en los dos ensayos realizados anterior y posterior al tratamiento térmico. Por ende, no se observaron productos de reacción del SSD con el H₂S ni con el CO₂. En efecto, los porcentajes de azufre de todos los residuos variaron dentro de la precisión del método.

Sin embargo, el residuo de tratamiento térmico presentó óxidos de fórmula Fe₂O₃, de manera que este tratamiento pudo haber oxidado la magnetita a las fases maghemita y hematita, con la siguiente transformación de fases entre la maghemita y la hematita ^[73, 65]:

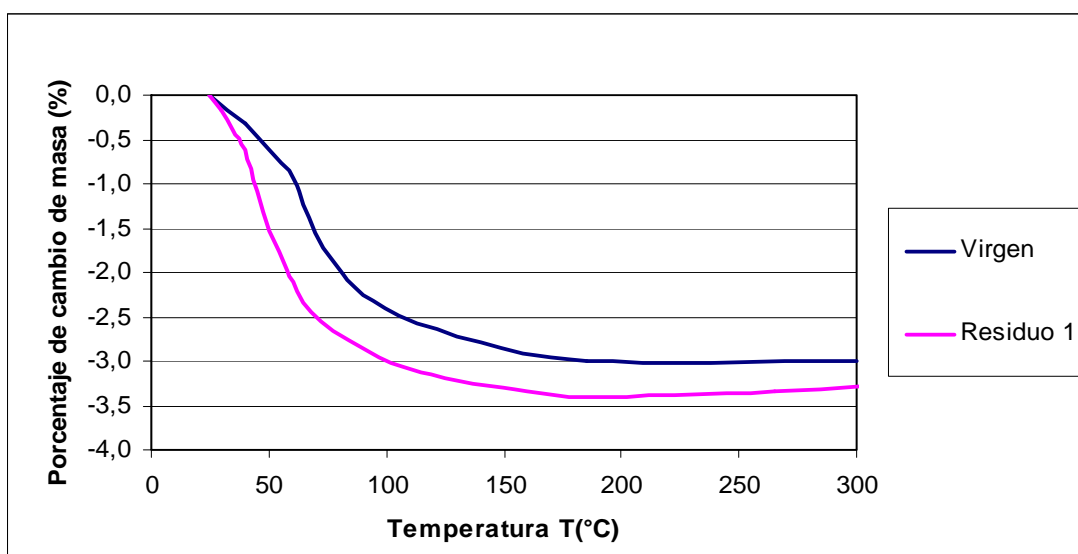


La ocurrencia de esta reacción, en conjunto con la reacción (5), se apreció al realizar tratamiento térmico al SSD virgen a dos temperaturas: 200°C y 300°C, donde los residuos presentaron las fases minerales reportadas en la Tabla 16. En ella se observa que al aumentar la temperatura del tratamiento, la magnetita se pudo transformar a maghemita y esta última a hematita.

Tabla 16. Fases minerales del SSD virgen sometido a tratamiento térmico

Inicial	Residuo TT a 200°C	Residuo TT a 300°C
Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Maghemita: Fe ₂ O ₃	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Maghemita: Fe ₂ O ₃ Hematita: Fe ₂ O ₃

En referencia a la variación de la masa con respecto a la temperatura, en la Figura 53 se muestran los termogramas del Residuo 1 en mezcla de gases, en comparación con el correspondiente al SSD virgen.



Nota: Masa inicial del SSD virgen: $0,14 \times 10^{-3}$ lb (64,366 mg)

Masa inicial del residuo 1 del SSD virgen en H₂S/CO₂: $0,49 \times 10^{-4}$ lb (22,037 mg)

Figura 53. TGA del SSD virgen con su residuo en mezcla de gases, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min

La forma de los termogramas es muy similar para ambas muestras, existiendo pérdidas de masa hasta 170°C aproximadamente, relacionándose principalmente a la evaporación de agua, con una estabilidad aparente de la masa a temperaturas hasta 300°C.

En el TGA del Residuo 1 no se observó el descenso característico de la masa con la temperatura cuando compuestos sulfurados se encuentran presentes (Figura 34), lo cual concordó con los resultados del DRX, donde no se apreció la existencia de estos compuestos en los residuos de adsorción (Tabla 15).

Por otra parte, al comparar el Residuo 1 con la muestra de SSD proveniente de campo (Tabla 12) se apreció que el contenido de azufre en el Residuo 1 fue inferior en 5% al existente en el SSD campo, además que este último presentó sulfuros de hierro en los DRX, a diferencia de la mineralogía observada en la Tabla 15.

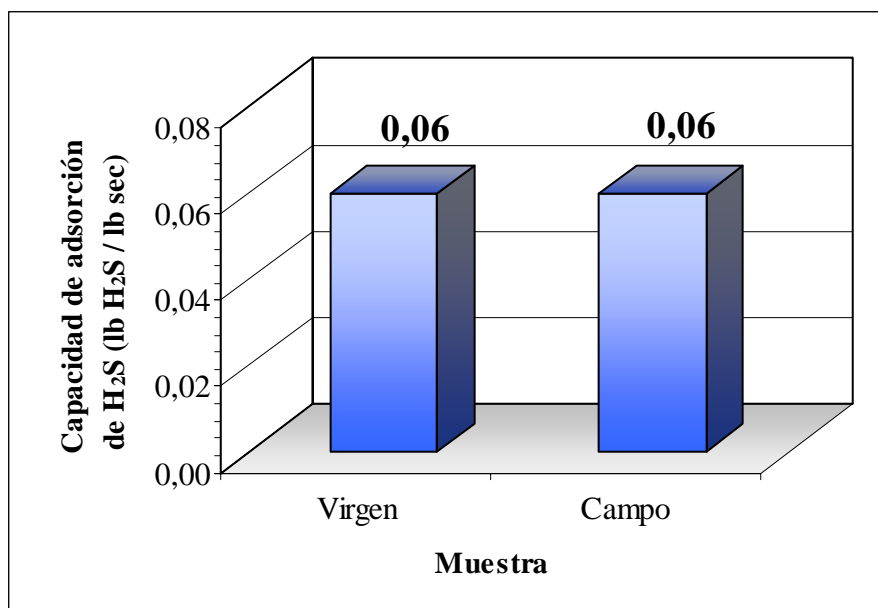
Era de esperarse que los resultados de laboratorio no reprodujeran las concentraciones obtenidas en campo, ya que el sistema empleado es por cargas y no continuo como el existente en las torres contactoras de la prueba de demostración, además que el gas empleado en campo es gas agrio (gas natural con compuestos corrosivos), que incluye otros compuestos además de CO₂, H₂S y N₂.

Sin embargo, como el residuo del SSD virgen en 120 psig de H₂S presentó pirita (FeS₂), se esperaba que el residuo en mezcla de gases (H₂S y CO₂) presentara la misma fase cristalina. A partir de lo anterior se propuso que las condiciones empleadas en los ensayos de capacidad de adsorción no eran las más adecuadas para simular el campo en laboratorio, con las limitaciones existentes, quizás porque la presión parcial de H₂S fue muy baja, lo que se traducía en una pequeña cantidad de moles de H₂S presentes del gas y, por consiguiente, que sus productos de reacción (FeS₂) no fueran apreciables al difractor (concentración menor al 1%).

2.2. SSD campo

La secuencia experimental realizada para los ensayos con el secuestrante gastado en campo en atmósfera de campo o mezcla de gases es la expresada en la Figura 46.

En la Figura 54 se comparan las capacidades de adsorción obtenidas para el SSD virgen y el SSD gastado en campo. En ella se aprecian que ambos valores eran idénticos, es decir, la adsorción del CO₂ y H₂S en el sólido se pudo realizar en la misma cantidad en ambos lechos.



Nota: Errores: $\pm 0,01$ lb H₂S / lb sec para 4,00g de muestra.

Figura 54. Capacidad de adsorción de H₂S del SSD virgen y del SSD campo, en 0,05 psig H₂S, 96 psig CO₂ y 40°C

Las fases minerales y la composición elemental del Residuo 1 del SSD campo en mezcla de gases se presentan en la Tabla 17.

Igualmente, no se apreciaron productos de la reacción de secuestro con H₂S en el Residuo 1 con el difractómetro. Esto pudo indicar que sus productos de reacción se encontraron en concentración por debajo del 1%, como se ha mencionado anteriormente.

Tabla 17. Fases minerales y composición química del SSD campo con su residuo en 0,05 psig H₂S y 96 psig CO₂

Análisis	Inicial	Residuo 1
DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ (*) Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) Hematita: Fe ₂ O ₃ (*) Marcasita: FeS ₂ (*)	Magnetita: Fe ₃ O ₄ --- Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) --- ---
% S ⁽¹⁾	5,16	5,89
% C ⁽²⁾	< 1	< 1

Nota: ⁽¹⁾ Porcentajes máxicos. Precisión: ± 1%. ^[47]

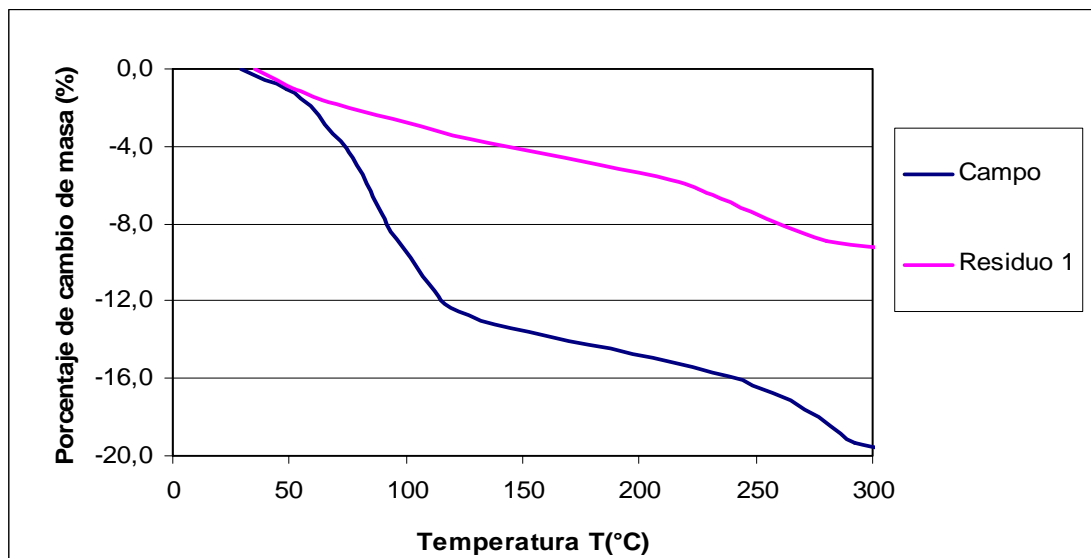
⁽²⁾ Porcentajes máxicos. Precisión ± 2,4% ^[71]

Con respecto al porcentaje de carbono, dicho valor fue inferior al 1% para ambas muestras, por lo cual no se pudieron establecer comparaciones debido a la apreciación del método de medición de este elemento.

En referencia a la variación de la masa con la temperatura del SSD campo y su residuo en mezcla de gases, en la Figura 55 se observó un comportamiento similar al obtenido en atmósfera de CO₂, donde el residuo experimentó una menor pérdida de masa con la temperatura hasta los 300°C, en comparación con la presentada por el SSD campo en su forma inicial.

Igualmente, las tendencias de las curvas del TGA del SSD campo y su Residuo 1 en mezcla de gases fueron similares a partir de 100°C, lo cual pudo deberse a la pérdida de algún compuesto sulfurado, como se mencionó en el capítulo anterior. Las diferencias a temperaturas inferiores a 100°C pudieron deberse a variaciones en el contenido de agua entre ambos lechos.

Con los resultados de esta sección se pudo decir que el CO₂ puede ser adsorbido por el SSD e interferir en la adsorción de H₂S, pudiendo existir una competencia entre ambos gases por el secuestrante.



Nota: Masa inicial del SSD campo: $0,12 \times 10^{-3}$ lb (57,628 mg)

Masa inicial del residuo 1: $0,56 \times 10^{-4}$ lb (25,467 mg)

Figura 55. TGA del SSD campo y su residuo en mezcla de gases, en atmósfera de nitrógeno a 5 °C/min

Además, la variación de la presión del sistema en el tiempo en presencia de CO₂ posee una tendencia lineal, a diferencia del comportamiento curvilíneo con estabilización en el tiempo de los perfiles en atmósfera de H₂S. Por tanto, la adsorción del CO₂ pudo dominar sobre la reacción del H₂S con el SSD en las condiciones de campo simuladas.

Por otra parte, a partir de 100°C aproximadamente las tendencias de los termogramas de las muestras iniciales y de sus residuos en presencia de CO₂ fueron similares entre sí.

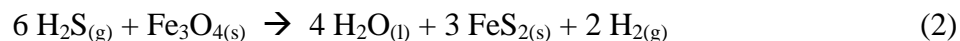
La mezcla de gases de 0,05 psig H₂S / 96 psig CO₂ no reprodujo exactamente las condiciones existentes en campo, ya que los residuos de adsorción no presentaron sulfuros de hierro o, por lo menos, en una concentración que fuera apreciable por el difractor de rayos X (mayor a 1%). Esto pudo deberse a la baja concentración del H₂S en el sistema. Además, la baja presión total del ensayo (106 psig) pudo provocar que las capacidades de adsorción obtenidas en esta atmósfera fueran inferiores a las resultantes de las atmósferas en 120 psig (H₂S o CO₂).

ESTUDIOS ADICIONALES

En esta sección se comparan los resultados experimentales con los teóricos, provenientes de la estequiometría de la reacción (2). Además, se determinó la influencia de la presencia del agua de reacción en el valor de la capacidad de adsorción. Por último, se realizaron análisis termogravimétricos en presencia de aire y se comparó la remoción de H₂S del SSD virgen con la presentada por polvo de hierro bajo las mismas condiciones experimentales empleadas.

1. Cálculos estequiométricos

A partir del experimento realizado con 4,00g del SSD virgen en 120 psig de H₂S se compararon los resultados experimentales con los teóricos, provenientes de la reacción química propuesta para el secuestro de H₂S por el SSD (reacción (2)).



Previamente, en el Capítulo IV se determinó que el consumo completo de 120 psig de H₂S a 40°C en un autoclave de 100ml, suponiendo que la única reacción ocurrida entre el gas y el sólido era la citada, requería de 1,30g de SSD, de manera que el SSD se encontraba en exceso, siendo el H₂S el reactivo limitante.

Continuando con el análisis de la estequiometría, con el valor de la conversión final (Figura 29) y, usando los coeficientes estequiométricos de la reacción (2), se cuantificó la masa final para cada una de las especies involucradas para el SSD virgen, reportándolas en la Tabla 18. Cabe destacar que la masa final del sólido reportada toma en cuenta la masa de la magnetita, pirita y del agua de reacción.

En primer lugar, se aprecia que la magnetita (Fe₃O₄) del SSD se consumió un 20% aproximadamente con una conversión de H₂S del 64%.

Tabla 18. Masa inicial y final teórica de las especies de la reacción del H₂S y SSD, a 120 psig H₂S, 4,00g SSD y 40°C

Parámetro	H ₂ S	Fe ₃ O ₄	FeS ₂	H ₂ O	H ₂	Total sólido / Total mezcla de reacción
Masa inicial (g)	1,1	4,0	---	0,1 ⁽¹⁾	---	4,0 / 5,2
Masa final (g)	0,4	3,2	1,2	0,4	0,01	4,8 / 5,2

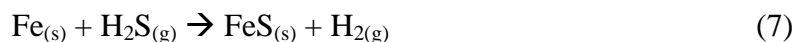
Nota: ⁽¹⁾ Calculada suponiendo pérdida de masa en el TGA hasta 100°C por evaporación de agua en el SSD virgen (Figura 34).

Por otra parte, en laboratorio se determinó la masa final del sólido reaccionado (Residuo 1), la cual fue de $(4,87 \pm 0,01)$ g, valor superior al calculado teóricamente en 1%. Adicionalmente, se sometió dicho residuo a calentamiento a 100°C por 30 minutos y se experimentó una pérdida del 2,6%, la cual se asoció a pérdida de agua en la muestra sólida (0,13g de agua en 4,87g de sólido). Esta cantidad fue un 70% inferior a la predicha por la reacción química (Tabla 18). Sin embargo, fue importante resaltar que al momento de desmontar el ensayo se apreció que la tapa interior del autoclave se encontraba húmeda, por lo cual la cantidad de agua allí alojada pudo explicar la diferencia obtenida entre el valor teórico y el experimental.

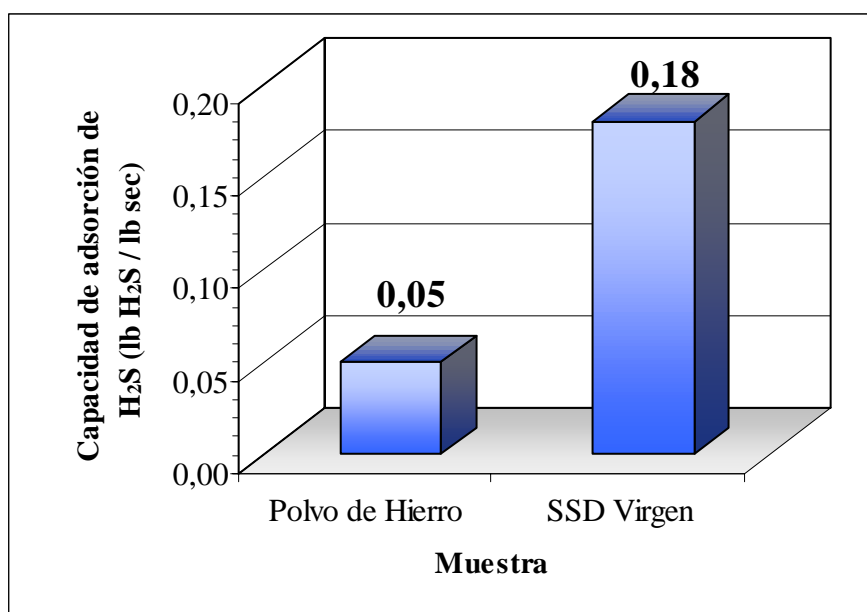
Seguidamente, se calculó la cantidad de H₂S que se podría disolver en el agua de reacción, empleando la solubilidad del H₂S en agua a 40°C y 1 atm: 0,14% molar, con la finalidad de determinar la verdadera capacidad de adsorción de H₂S del SSD. Dicho valor fue de 0,17 lb H₂S/lb SSD. No obstante, este valor se encontró dentro del error experimental del reportado en la Figura 31 ($(0,18 \pm 0,01)$ lb H₂S/lb SSD), por lo cual el efecto de la solubilización del H₂S en el agua se pudo considerar despreciable.

2. Ensayo con polvo de hierro

Adicionalmente, se realizó un ensayo de capacidad de adsorción empleando polvo de hierro como agente secuestrante del H₂S, ya que su reacción no genera agua, comportándose como un caso base para el presente estudio: ^[74]



Los resultados de capacidad de adsorción de H₂S se muestran en la Figura 56.



Nota: Errores: ± 0,01 lb H₂S / lb sec para 4,00g de muestra.

Figura 56. Capacidad de adsorción de H₂S del polvo de hierro y del SSD virgen, en 120 psig H₂S y 40°C

En ella se aprecia que la capacidad de adsorción de H₂S del polvo de hierro fue 70% inferior a la del secuestrante virgen.

Al estudiar el residuo de adsorción del polvo de hierro por DRX (Tabla 19) no se apreciaron productos de reacción con H₂S a las condiciones empleadas, siendo bajo su contenido de azufre con respecto a los demás ensayos realizados en dicha atmósfera. En

cambio, se observaron óxidos, que pudieron provenir de alguna reacción con el aire húmedo y con el calentamiento en el autoclave ^[75].

Tabla 19. Fases minerales y composición química del polvo de hierro con su residuo en 120 psig H₂S

Análisis	Polvo de hierro	Residuo 1 polvo de hierro
DRX	Hierro: Fe ⁽¹⁾	Hierro: Fe Magnetita: Fe ₃ O ₄ Óxido de Hierro: Fe ₂ O ₃
% S ⁽³⁾	Máx. 0,01 ⁽²⁾	1,19

Nota ⁽¹⁾: Composición y características del polvo de hierro utilizado en la Tabla 25.

⁽²⁾: El porcentaje de azufre reportado corresponde a la concentración de sulfatos.

⁽³⁾: Porcentaje másico. Precisión: ± 1%. ^[47]

Adicionalmente, se cuantificó el área superficial del polvo de hierro con adsorción con nitrógeno, obteniéndose un área de 0,4 m²/g, la cual es un 99% inferior a la presentada por el SSD virgen: 63 m²/g (referirse a la Tabla 10). Estos resultados sugieren un polvo de hierro no poroso.

Por tanto, su baja área superficial pudo ser la razón de la poca reactividad del polvo de hierro con el H₂S. Esto indica que la reacción del gas con el sólido es superficie dependiente, lo que concuerda con lo mencionado en el capítulo anterior para el SSD. En consecuencia, tendría que repetirse estos ensayos con hierro de características granulares similares al del SSD, con objeto de comparar sus adsorciones de H₂S.

3. Influencia del aire en los termogramas del SSD virgen y su Residuo 1 en H₂S

En esta sección se estudió la influencia del aire con la aplicación del tratamiento térmico, en vías de analizar la regeneración del secuestrante o su disposición final. Para ello se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en presencia de este gas. En primer lugar se analizó al SSD virgen, reportándose los termogramas en la Figura 57.

En dicha figura se puede apreciar el diferente comportamiento térmico de la muestra SSD virgen en las atmósferas estudiadas, observando que el oxígeno del aire pudiera estar reaccionando con el lecho con el aumento de temperatura, incorporándose a su estructura, ya que se obtuvo un incremento en la masa y no un descenso como lo ocurrido en presencia de nitrógeno.

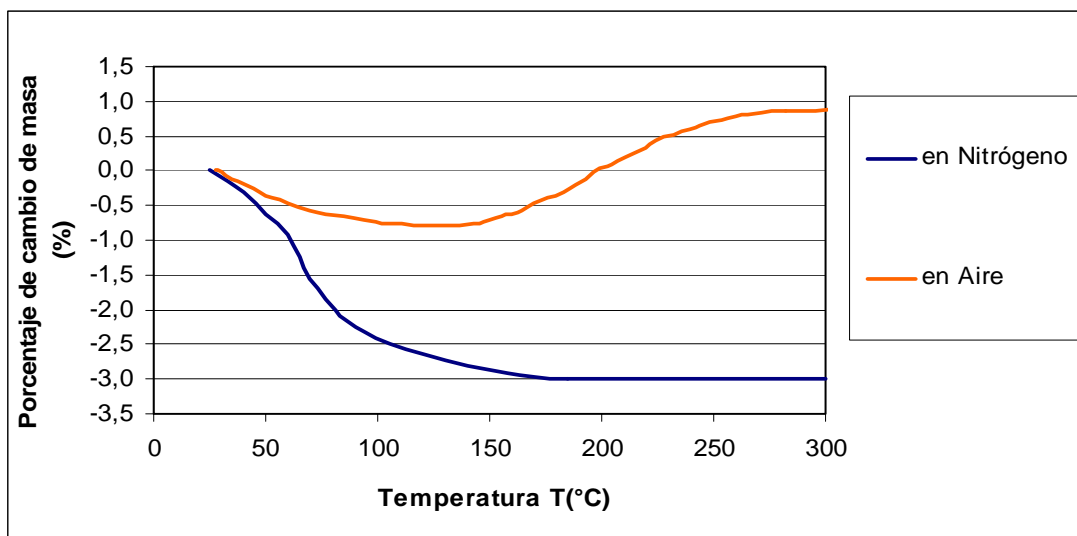


Figura 57. TGA SSD virgen en atmósfera inerte y oxidante, 5°C/min

Nuevamente, en la Tabla 16 ya reportada en la sección anterior se presentan las transformaciones mineralógicas del SSD virgen con un tratamiento térmico aplicado. En efecto, se observa una incorporación del oxígeno a la estructura de la magnetita a través de la formación de óxidos Fe_2O_3 , acorde con el TGA obtenido, de manera que al aumentar la temperatura del tratamiento, la magnetita se pudo transformar a maghemita y esta última a hematita.

Tabla 16. Fases minerales del SSD virgen sometido a tratamiento térmico

Inicial	Residuo TT a 200°C	Residuo TT a 300°C
Magnetita: Fe_3O_4	Magnetita: Fe_3O_4 Maghemita: Fe_2O_3	Magnetita: Fe_3O_4 Maghemita: Fe_2O_3 Hematita: Fe_2O_3

Seguidamente, en la Figura 58 se muestran los análisis termogravimétricos del SSD virgen con su residuo de capacidad de adsorción en 120 psig de H₂S.

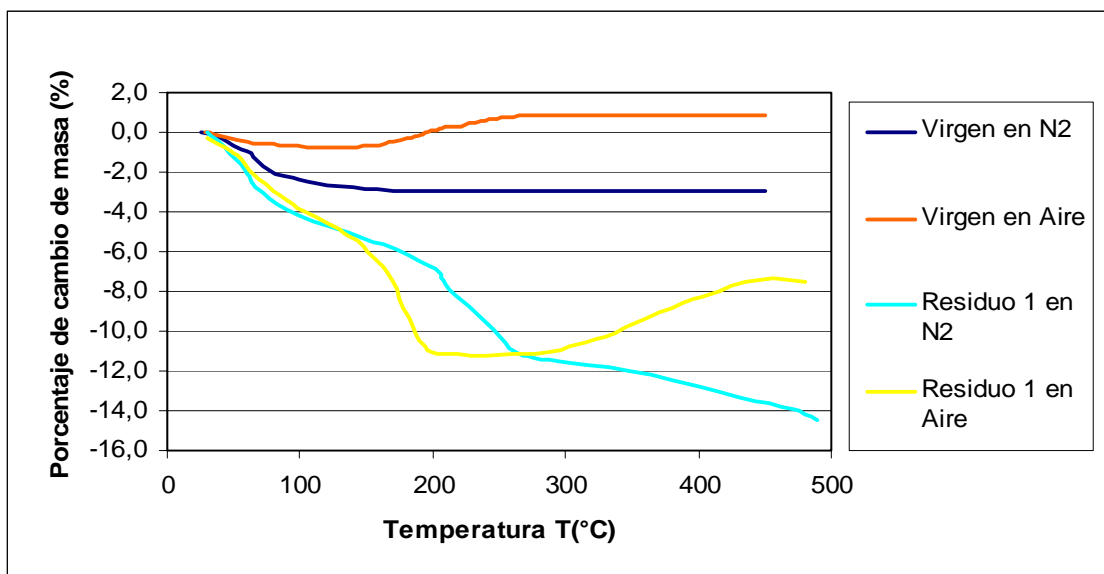


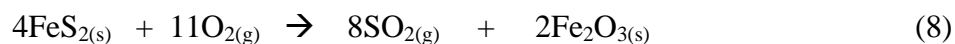
Figura 58. TGA del SSD virgen y su primer residuo en H₂S, en atmósfera inerte y oxidante, 5°C/min

Los termogramas reportados en esta figura se realizaron hasta una temperatura superior a 300°C (500°C), con la finalidad de estudiar el comportamiento térmico de las muestras a estas condiciones. Cabe destacar que las temperaturas manejadas en las estaciones de endulzamiento en campo no sobrepasan generalmente de 300°C, por lo cual un incremento en la energía necesaria para un tratamiento térmico tendría que estar acompañado de su respectivo estudio de factibilidad económica.

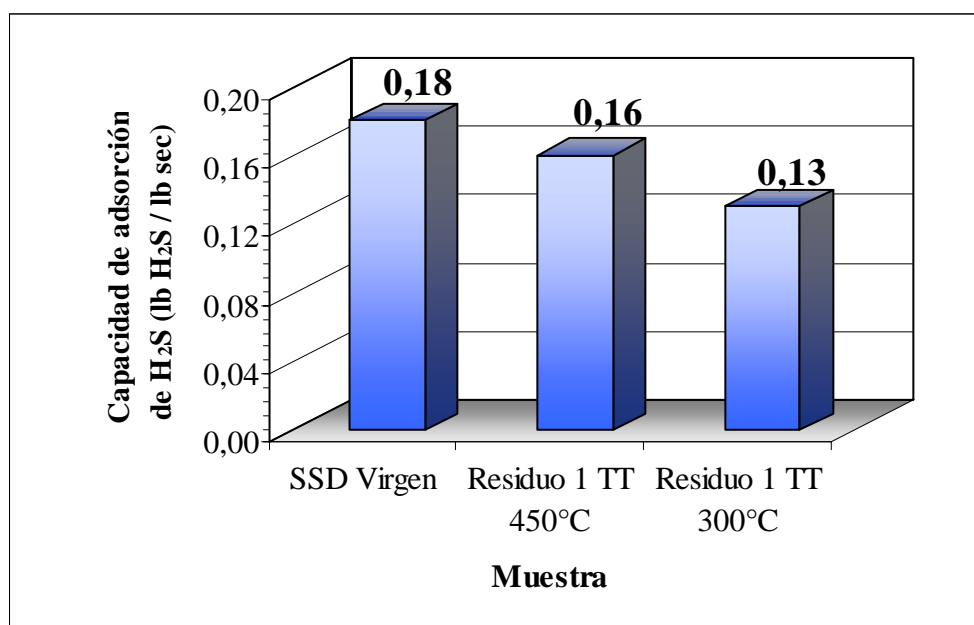
Al comparar los TGA reportados, el residuo en aire experimentó una mayor pérdida de masa con respecto a la muestra virgen, lo cual fue similar a lo obtenido en atmósfera de nitrógeno.

A temperaturas superiores a 300°C aproximadamente, el Residuo 1 en aire presentó un incremento en la masa, a diferencia de su continua pérdida experimentada en atmósfera inerte. Los resultados del calentamiento en aire pudieron indicar una oxidación de la

magnetita del sólido a maghemita y hematita, así como una reacción de la pirita con el oxígeno para formar óxidos de menor valencia (Fe_2O_3), posiblemente según la reacción (8).



Para observar el efecto de estas posibles transformaciones en la capacidad de adsorción de H_2S , se sometió nuevamente el SSD virgen a la secuencia experimental descrita en la Figura 27, aplicando el tratamiento térmico a 450°C , temperatura a la cual se observó un máximo en el termograma en aire del Residuo 1 en H_2S (Figura 58). Los resultados de capacidad de adsorción se muestran en la Figura 59.



Nota: Errores: $\pm 0,01$ lb H_2S / lb sec para 4,00g de muestra y $\pm 0,03$ lb H_2S / lb sec para 1,98 g y 1,77g de muestra.

Figura 59. Capacidad de adsorción de H_2S del SSD virgen anterior y posterior al tratamiento térmico a 300°C y 450°C , en 120 psig H_2S y 40°C

En ella se aprecia que la capacidad de adsorción del residuo a 450°C pudiera ser equivalente tanto al valor del SSD virgen como del residuo a 300°C si se considera su error experimental. Sin embargo, en valor absoluto el residuo a 450°C tuvo una capacidad de adsorción un 20% superior al residuo a 300°C .

Al comparar la composición y el contenido de azufre de ambos residuos (Tabla 20), se observó que el tratamiento realizado a 450°C redujo el porcentaje de azufre en 13%, a diferencia del valor constante de azufre, dentro de la precisión del análisis, ocurrido a 300°C. Además, la composición mineralógica del Residuo 1 TT a 450°C mostró óxidos, como la hematita, y sulfatos de hierro junto con la desaparición de la fase pirita, que evidenciaron una posible reacción de los sulfuros y de la magnetita con el aire. En cambio, a 300°C no se apreciaron dichos productos.

Tabla 20. Fases minerales y composición química del SSD virgen y sus residuos en 120 psig de H₂S, con tratamiento térmico a 300°C y 450°C

T (°C)	Análisis	Inicial	Residuo 1	Residuo 1 TT	Residuo 2
300	DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂ Maghemita: Fe ₂ O ₃ (*) Marcasita: FeS ₂ (*)
	% S ⁽¹⁾	0,03	25,31	23,82	24,6
450	DRX	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Magnetita: Fe ₃ O ₄ Pirita: FeS ₂	--- --- Maghemita: Fe ₂ O ₃ Hematita: Fe ₂ O ₃ Sulfato de Hierro: Fe ₂ (SO ₄) ₃	--- Pirita: FeS ₂ Maghemita: Fe ₂ O ₃ Hematita: Fe ₂ O ₃ --- Marcasita: FeS ₂
	% S ⁽¹⁾	0,03	22,14	8,95	14,9

Nota: ⁽¹⁾ Porcentaje másico. Precisión: ± 1%. ^[47]

La menor cantidad de azufre y la nueva composición mineralógica obtenida por el Residuo 1 TT a 450°C pudieron permitirle obtener una capacidad de adsorción superior. Con el aumento del contenido de azufre en 6% y con la reaparición de la pirita (FeS₂) en el Residuo 2, se indicó la ocurrencia de la reacción de la muestra de tratamiento térmico con H₂S, a diferencia de la posible adsorción sin reacción presentada por el Residuo 1 TT a 300°C, como se discutió en el capítulo anterior.

Aunque a nivel químico, un tratamiento térmico aplicado a una temperatura superior a 300°C pudo ocasionar estas transformaciones y obtener una capacidad de adsorción de H₂S superior, lo que implica un mayor grado de regeneración del sólido, se tendría que estudiar si este beneficio es superior o no al gasto económico asociado al requerimiento energético adicional.

Por último, estos residuos de adsorción de H₂S contienen pirita, que es un sulfuro de hierro que en presencia de aire y un medio acuoso, a condiciones ambientales, puede reaccionar (reacción (9)) formando soluciones con ácido sulfúrico, hecho que tendría que ser tomado en cuenta a la hora de su disposición final, con objeto de preservar al medio ambiente.^[76]



Capítulo VI

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones derivadas del presente trabajo:

- Todas las muestras analizadas presentaron capacidades de adsorción a 40°C en las diferentes atmósferas evaluadas, que variaron entre 0,06 y 0,25 lb gas/lb sec.
- La reacción de secuestro de H₂S parece estar controlada los primeros minutos por la cinética y posteriormente puede limitarse por resistencias a la difusión del gas a través de la capa de productos formada. Además es superficie dependiente y la porosidad del sólido varía de acuerdo a su grado de reacción.
- Ninguno de los siguientes modelos de reacción sólido – gas: modelo del poro (Pore model), modelo del grano (Grain model), modelo del grano – micrograno (Grain – Micrograin model), modelo de conversión progresiva (progressive conversion model) y ni el modelo de crecimiento hacia adentro (Inward growth mode) contemplaron los resultados del tratamiento térmico.
- El tratamiento térmico promueve la remoción de H₂S por los residuos provenientes de pruebas de capacidad de adsorción, obteniéndose remociones entre 0,13 y 0,25 lb H₂S/lb sec.
- El tratamiento térmico a 300°C produjo un cambio en la superficie del residuo de capacidad de adsorción del SSD virgen en H₂S, liberándose una cantidad de compuestos azufrados, que le permitieron a la capa de productos adsorber nuevamente H₂S, sin reaccionar apreciablemente el sólido con este gas.

- Se propone un modelo global que asocia fenómenos de transferencia de masa y cinética sobre el lecho virgen, sus productos de adsorción en H₂S y su residuo de tratamiento térmico.
- La presencia de compuestos azufrados en el residuo de adsorción de H₂S pudo estar relacionada con una pérdida continua de la masa de 25°C a 300°C en los termogramas realizados en nitrógeno. En cambio, su ausencia se refleja en una estabilización del termograma a partir de 170°C aproximadamente.
- El tratamiento térmico en presencia de aire alteró la composición mineralógica del SSD, pudiendo oxidar la magnetita (Fe₃O₄) a maghemita (γ-Fe₂O₃) y, a temperaturas superiores a 300°C, transformar la maghemita a hematita (α-Fe₂O₃), la pirita (FeS₂) a otros compuestos, como por ejemplo óxidos de fórmula Fe₂O₃ y disminuir el contenido de azufre de la muestra, que en conjunto permitieran la existencia de una capacidad de adsorción de H₂S residual.
- El CO₂ puede ser adsorbido por el SSD e interferir en la adsorción de H₂S, pudiendo existir una competencia entre ambos gases por el secuestrante. No se observaron productos de reacción del CO₂ con el SSD.
- La mezcla de gases de condiciones operacionales no reprodujo exactamente lo ocurrido en campo, ya que los resultados de difracción de rayos X de los residuos de adsorción no mostraron sulfuros de hierro o, por lo menos, en una concentración que fuera apreciable por el difractómetro de rayos X.

RECOMENDACIONES

En esta sección se enuncian las recomendaciones derivadas de este estudio.

- Realizar secuencias experimentales que incluyan diversos ciclos de capacidad de adsorción en H₂S y tratamiento térmico, con la finalidad de estudiar la eficiencia del SSD para remover H₂S y su desgaste a lo largo de estos ciclos, en vías de búsqueda de su regeneración. En una de las secuencias se sugirió aplicar el tratamiento térmico directamente al autoclave, sin retirar el residuo de capacidad de adsorción, con el objeto de estudiar los perfiles de presión que indiquen alguna liberación de un compuesto gaseoso con la temperatura.
- Realizar estudios económicos para evaluar la rentabilidad de regenerar al SSD gastado en H₂S mediante la aplicación de tratamiento térmico en presencia de una corriente de aire.
- Estudiar la influencia en la capacidad de adsorción de H₂S de tratamientos térmicos realizados a temperaturas superiores a 300°C a muestras de SSD virgen.
- Efectuar los ensayos de capacidad de adsorción en microbalanzas, cuantificando totalmente la variación de la masa de la muestra a lo largo de la reacción, con la finalidad de realizar estudios cinéticos y de verificación de la estequiometría de la reacción.
- Realizar estudios de porosidad a los residuos de capacidad de adsorción de H₂S, con la finalidad de observar cambios en el área superficial del SSD producidas por la formación de productos.

- Comparar las fases minerales existentes y la porosidad de residuos de tratamiento térmico, obtenidos con una rápida y una lenta velocidad de calentamiento, con el objeto de estudiar si los cambios bruscos de temperatura producen algún colapso en los poros del SSD, que disminuya su área efectiva a la transferencia de masa con el H₂S.
- Realizar microscopías electrónicas de barrido (MEB) con partículas sólidas de SSD cortadas transversalmente, con el objeto de estudiar la variación del contenido de elementos, como el azufre, en las diversas capas internas de los residuos de adsorción del secuestrante, empleando la técnica EDAX.
- Efectuar análisis termogravimétricos de compuestos puros, como la hematita (Fe₂O₃) y la maghemita (Fe₂O₃), además de sulfuros de hierro como la pirita (FeS₂), marcasita (FeS₂) y la troilita (FeS), con la finalidad de crear una serie de patrones para compararlos con los TGA de los residuos de capacidad de adsorción de H₂S, y así identificar la posible presencia de estos compuestos en los lechos evaluados.
- Profundizar los estudios relacionados con el mecanismo de interferencia del CO₂ en la adsorción de H₂S.
- Desarrollar diversos esquemas de disposición final de los lechos usados en campo.
- Desencadenar esfuerzos para usar el SSD con el menor número de transformaciones en su manufactura, basado en su bajo consumo en H₂S (20%) y explorar nuevas rutas tecnológicas de la materia prima del SSD en la industria de endulzamiento nacional.

CÁLCULOS TIPO

En este apartado se presenta un modelo de los cálculos realizados durante este proyecto.

1. Balance de masa de la prueba de demostración del SSD.

Los datos reportados en la Tabla 7 se calcularon según el procedimiento siguiente:

1.1. Masa de azufre retenida según el balance de masa por componente.

1.1.1. Masa de azufre retenida por día.

$$M_s = \frac{Q \cdot P_{cn} \cdot \Delta ppm_v \cdot PM_s}{R \cdot T_{cn}} \quad \text{(VIII)}$$

Donde para el primer punto de la Figura 18:

M_s : Masa de azufre retenida por día (lb/día).

Δppm_v : Diferencia de concentraciones en la entrada y salida de la torre = 16,8 ppm.

P_{cn} : Presión en condiciones normales = 14,7 psia.

PM_s : Peso molecular del azufre = 32 g/mol.

Q : caudal de gas = 4 MMPCND.

R : Constante universal de los gases = 10,732 psia. pie³/(lbmol.R).

T_{cn} : Temperatura en condiciones normales = 0°C = 491,7 R.

Sustituyendo:

$$M_s = 6,4 \text{ lb/día}$$

1.1.2. Masa de azufre total en la prueba.

“ M_{st} ” Se calcula sumando los valores “ M_s ” para cada día de operación.

$$M_{st} = 1361 \text{ lb}$$

1.2. Masa de azufre retenida según el análisis elemental suponiendo lechos de tamaño uniforme.

$$M_{sa} = \frac{(\sum \%S_{gi}) \cdot M_t}{100 \cdot Nl} \quad (\text{IX})$$

Donde:

M_{sa} : Masa de azufre retenida en la torre según el análisis elemental (lb).

$\%S_g$: Fracción de azufre en cada lecho gastado de SSD (Figura 23).

Nl : Número de lechos = 6.

Sustituyendo:

$$M_{sa} = 1848 \text{ lb}$$

2. Errores en las mediciones.

2.1. Error en la capacidad de adsorción

El error se calculó por el método de derivadas parciales, tomando los datos de la Figura 28, correspondientes al ensayo con 4g SSD virgen, 120 psig H_2S a 40°C .

2.1.1. Volumen de H_2S :

$$V = V_{aut} - \frac{m \text{ sec}}{\rho \text{ sec}} \quad (\text{X})$$

Donde:

V : Volumen de H_2S (l).

V_{aut} : Volumen autoclave = 0,1 l

m_{sec} : Masa de secuestrante = 4,00 g.

ρ_{sec} : Densidad del secuestrante = 1300 g/l.

Sustituyendo:

$$V = 0,097 l$$

El error del volumen se obtiene por:

$$\Delta V = \Delta V_{aut} + \frac{\Delta m_{sec}}{\rho_{sec}} \quad (XI)$$

Donde:

ΔV : Error del volumen de H_2S (l).

ΔV_{aut} : Error del volumen autoclave = 0 l (despreciable).

Δm_{sec} : Error de la masa de secuestrante = 0,01g (apreciación de la balanza).

Sustituyendo:

$$\Delta V = 7,7 \times 10^{-6} l$$

2.1.2. Masa inicial de H_2S :

$$m_{H_2S} = \frac{M \cdot V \cdot Pt}{R \cdot T \cdot Z_0} \quad (XII)$$

Donde:

m_{H_2S} : Masa inicial de H_2S o del gas (g)

M : Peso molecular de H_2S o del gas. Para el H_2S , $M = 34$ g/gmol.

Pt : Presión parcial absoluta inicial de $H_2S = 120$ psig + 14,7 psig = 134,7 psia.

R : Constante universal de los gases = 1,1786 l. psia/(mol.K).

T : Temperatura = 313 K.

Z_0 : Factor de compresibilidad inicial = -0,0005. (Pt-14,7) +1 = 0,94 (ajuste para H₂S a 40°C). [5]

Sustituyendo:

$$moH_2S = 1,28 \text{ g}$$

Suponiendo despreciable el error del factor de compresibilidad, el error de la masa inicial de H₂S se obtiene por:

$$\Delta moH_2S = \frac{M.V.\Delta Pt}{R.T.Z_0} + \frac{M.Pt.\Delta V}{R.T.Z_0} + \left| \frac{M.Pt.V}{R.Z_0} \cdot \left(\frac{-\Delta T}{T^2} \right) \right| \quad \text{(XIII)}$$

Donde:

ΔmoH_2S : Error de la masa inicial de H₂S o del gas (g)

ΔPt : Error de la presión parcial absoluta inicial de H₂S = 5 psi (apreciación del manómetro del autoclave).

ΔT : Error de la temperatura = 1 K (apreciación del controlador de temperatura).

Sustituyendo:

$$\Delta moH_2S = 0,05 \text{ g}$$

2.1.3. Error en la capacidad de adsorción de H₂S

$$\Delta CA = \frac{\Delta moH_2S}{m \text{ sec}} + \left| -\frac{moH_2S.\Delta m \text{ sec}}{m \text{ sec}^2} \right| \quad \text{(XIV)}$$

Donde:

ΔCA : Error de la capacidad de adsorción de H₂S o del gas (gH₂S/gsec ó lbH₂S/lbsec).

Sustituyendo:

$$\Delta CA = 0,01 \text{ lb } H_2S / \text{ lb sec}$$

2.2. Desviación típica en los porcentajes de azufre

La incertidumbre en el contenido de azufre en muestras sólidas no ha sido establecida en la descripción del método analítico empleado. Sin embargo, se reporta un valor de reproducibilidad, la cual se puede relacionar con una desviación típica.

2.2.1. Reproducibilidad en los porcentajes de azufre

$$R = 0,22 \cdot \%S \quad (\text{XV})$$

Donde:

R : Reproducibilidad del método (%).

$\%S$: Porcentaje de azufre (%).

Sustituyendo para un porcentaje de azufre de 15,00%:

$$R = 3,30\%$$

2.2.2. Desviación típica. ^[77]

$$S_R = R/2,8 \quad (\text{XVI})$$

Donde:

S_R : Desviación típica en condiciones de reproducibilidad con un intervalo de confianza de 95% (%).

Sustituyendo:

$$S_R = 1,18\%$$

Pudiéndose expresar el resultado como:

$$\%S = (15 \pm 1)\%$$

3. Balance de masa en la reacción de secuestro de H₂S por el SSD virgen.

Con la estequiometría de la reacción (2), para 4g de SSD y 120 psig de H₂S a 40°C, se realizaron los siguientes cálculos:

3.1. Reactivo Limitante:

El reactivo limitante corresponde aquél que posea un número inferior de unidades estequiométricas:

$$ue_i = \frac{mo_i}{M_i \cdot ce_i} \quad (XVII)$$

Donde:

ue_i : Unidades estequiométricas del compuesto i (adim).

mo_i : Masa inicial del compuesto i (g).

M_i : Peso molecular del compuesto i (g/mol).

ce_i : Coeficiente estequiométrico del compuesto i en la reacción (2) (adim).

Sustituyendo para el H₂S ($mo_{H_2S} = 1,28$ g) y para el SSD ($mo_{Fe_3O_4} = 4$ g), se obtiene:

$$ue_{H_2S} = 5,5 \times 10^{-3} < ue_{Fe_3O_4} = 1,7 \times 10^{-2} \rightarrow H_2S \text{ es el reactivo limitante}$$

Cabe destacar que la cantidad teórica requerida del Fe₃O₄ se calcula despejando la masa de la ecuación (XVII), usando las unidades estequiométricas del H₂S $\rightarrow 1,30$ g Fe₃O₄

3.2. Conversión del H₂S

$$X_j = \left(\frac{m_o H_2S - m_j H_2S}{m_o H_2S} \right) \cdot 100\% \quad (\text{XVIII})$$

Donde:

X_j = Conversión de H₂S en el tiempo j (%).

$m_j H_2S$ = Masa de H₂S en el autoclave en el tiempo j (g).

Sustituyendo para 1 día de ensayo (final del experimento):

$$X_f = 62,4 \%$$

3.3. Rapidez de la conversión en el tiempo

$$\frac{dX_j}{dt_j} = \frac{X_{j+1} - X_j}{t_{j+1} - t_j} \quad (\text{XIX})$$

Donde:

dX_j/dt_j : Rapidez de la conversión en el tiempo j (%/min).

Para los primeros dos puntos de la Figura 28:

$$dX_1/dt_1 = 111 \%/min$$

3.4. Masa final teórica de los compuestos según la reacción (2)

$$mf_i = mo_i \pm \frac{ce_i \cdot X_f \cdot m_o H_2S \cdot Mi}{ce_{H_2S} \cdot M_{H_2S}} \quad (\text{XX})$$

Donde:

mf_i : Masa final del compuesto i (g).

ce_{H_2S} : Coeficiente estequiométrico del H₂S = 6.

M_{H_2S} : Peso molecular del $H_2S = 34$ g/mol.

\pm : Para los productos (+) y para los reactivos (-).

Sustituyendo para el Fe_3O_4 : (Tabla 18)

$$mf_{Fe_3O_4} = 3,2 \text{ g}$$

3.5. Capacidad de adsorción de H_2S corregida con la solubilización del H_2S en agua.

3.5.1. Masa solubilizada de H_2S en el agua presente en el autoclave.

$$ms_{H_2S} = \frac{S \cdot mf_{H_2O} \cdot M_{H_2S}}{M_{H_2O}} \quad (XXI)$$

Donde:

ms_{H_2S} : Masa solubilizada de H_2S en el agua (g).

M_{H_2O} : Peso molecular del agua = 18 g/mol.

mf_{H_2O} : Masa final de agua = 0,4 g (Tabla 18).

S : Solubilidad del H_2S en agua a $40^\circ C = 1860$ ml H_2S en 1l $H_2O = 0,0014$ mol H_2S / mol agua. ^[78]

Sustituyendo:

$$ms_{H_2S} = 0,001 \text{ g}$$

3.5.2. Capacidad de adsorción de H_2S corregida.

$$CAc = \frac{mo_{H_2S} - mf_{H_2S} - ms_{H_2S}}{m \text{ sec}} \quad (XXII)$$

Donde:

CAc : Capacidad de adsorción de H_2S corregida por la solubilidad en agua (lb H_2S / lbsec ó g H_2S / gsec).

mf_{H_2S} : Masa final de H₂S tomada de la Tabla 18 = 0,4 g.

Sustituyendo:

$$CAc = 0,17 \text{ lb } H_2S/\text{lb } sec$$

4. Volúmenes molares de sólidos.

$$Vm = \frac{Mso}{\rho so} \quad (XXIII)$$

Donde:

Mso : Peso molecular del sólido (g/mol). Para la Fe₃O₄ 232g/mol y para la FeS₂ 120g/mol.

ρso : Densidad del sólido (g/ml). Para la Fe₃O₄ 4,9g/ml y para la FeS₂ 5,0g/ml.

Vm : Volumen molar del sólido (ml/mol).

Sustituyendo para los dos compuestos:

$$Vm_{Fe_3O_4} = 47 \text{ ml/mol} \quad y \quad Vm_{FeS_2} = 24 \text{ ml/mol}$$

Según la reacción (2), la relación molar entre Fe₃O₄ y FeS₂ es 1 : 3, por lo tanto por cada mol de Fe₃O₄ reaccionado, 47ml de Fe₃O₄ se transforman en 3 mol x 24 ml/mol = 72 ml de FeS₂ → mayor volumen ocupado por el producto de reacción en el SSD.

5. Porcentaje de azufre del Residuo 1 TT según el TGA.

Con la resta de las pérdidas de masa ocurridas entre 100°C y 300°C para el SSD virgen y su Residuo 1 en H₂S (Figura 35) se calculó un porcentaje de azufre teórico para el Residuo 1 TT.

$$\%S_{Rt} = \frac{\%S_{R1} \cdot (100 - \Delta Rm)}{100} \quad (XXIV)$$

Donde:

$\%S_{Rt}$: Porcentaje de azufre teórico del Residuo 1 TT (%).

$\%S_{R1}$: Porcentaje de azufre del Residuo 1 = 25,31% (Tabla 9).

ΔRm : Resta de las pérdidas de masa ocurridas entre 100°C y 300°C para el SSD virgen y su Residuo 1 en H₂S = 6,7% (Figura 35).

Sustituyendo:

$$\%S_{Rt} = 23,6\%$$

ANEXOS

Tabla 21. Resumen de las capacidades de adsorción, masas y error de las diferentes muestras

Muestra		Presiones parciales (psig)	Masa muestra (g)	Capacidad de adsorción (lb gas/lb sec)	Error en la capacidad de adsorción (lb gas/lb sec)
SSD Virgen	Inicial	120 H ₂ S	4,0	0,18	0,01
	Residuo 1 TT (450°C)	120 H ₂ S	1,8	0,16	0,03
	Residuo 1 TT (300°C)	120 H ₂ S	2,0	0,13	0,03
SSD Virgen	Inicial	120 CO ₂	4,0	0,14	0,02
SSD Virgen	Inicial	0,05 H ₂ S 96 CO ₂	4,0	0,06	0,01
	Residuo 1 TT	0,05 H ₂ S 96 CO ₂	2,2	0,08	0,03
SSD Campo (secuencia A)	Inicial	120 H ₂ S	4,0	0,15	0,01
	Residuo 1 TT	120 H ₂ S	2,5	0,10	0,02
SSD Campo (secuencia B)	Inicial	120 H ₂ S	1,7	0,17	0,04
	Residuo 1 TT	120 H ₂ S	1,7	0,25	0,04
SSD Campo	Inicial	120 CO ₂	2,0	0,22	0,04
SSD Campo	Inicial	0,05 H ₂ S 96 CO ₂	4,0	0,06	0,01
SSD Virgen	Inicial	140 H ₂ S	4,0	0,18	0,01
SSD Virgen	Inicial	110 H ₂ S	5,0	0,14	0,01
Polvo de hierro	Inicial	120 H ₂ S	4,0	0,05	0,01

Tabla 22. Coloración y temperaturas de descomposición y fusión de algunos sulfuros de hierro ^[33]

Nombre o fase	Coloración	Fórmula	Punto de fusión (°C)	T descomposición (°C)
pirita	Amarillo cromado	FeS ₂	1171	< 687
marcasita	Amarillo bronce	FeS ₂	tr 450	227?
troilita	Café oscuro	FeS	1193-1199	> 137
amorfa	---	FeS	---	?
mackinawita	---	Fe _{1+x} S (x < 0,12)	---	135
pirrhotita hexagonal	Amarillo bronce	Fe _{1-x} S (x < 0,11)	1195	217 – 297
pirrhotita monoclinica	---	Fe ₇ S ₈	---	---
A/hipotético	---	FeS	---	---
B/hipotético	---	FeS	---	---
smitita	---	Fe ₃ S ₄	---	~ 77
greigita	Negro cenizo	Fe ₃ S ₄	---	~ 77
amorfa	---	Fe ₂ S ₃	---	?
cristalina	Amarillo verdoso	Fe ₂ S ₃	---	< 77 - 177

Nota ---: No se encontró información

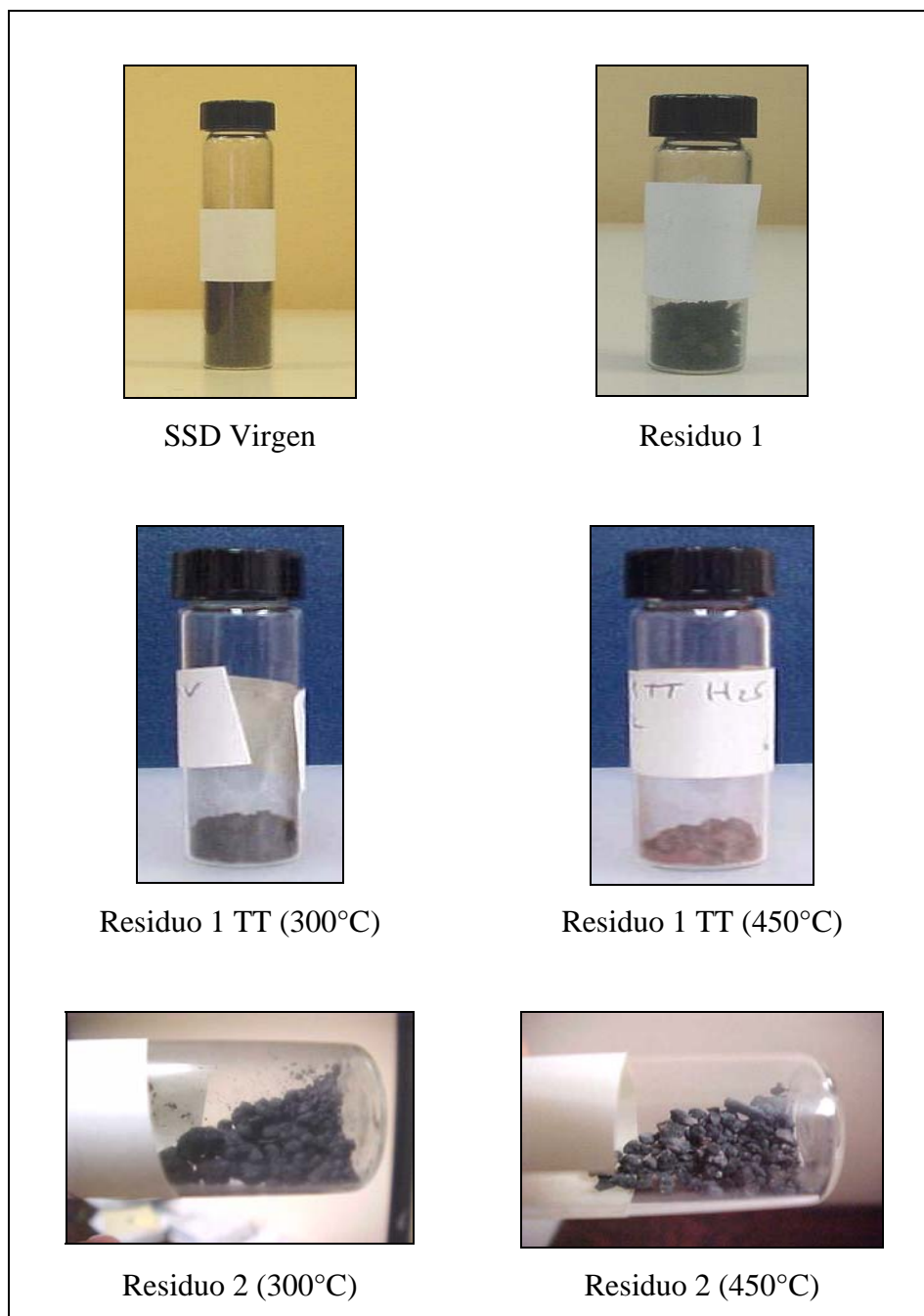


Figura 60. Apariencia física del SSD Virgen y sus residuos en H₂S, con tratamiento térmico a 300°C y 450°C

Tabla 23. Reproducibilidad y precisión de los análisis elementales

Análisis elemental	Reproducibilidad (%) ⁽¹⁾	Precisión (%)
Azufre	$R = 0,22 \cdot \%S$ ^[79]	1,0 ^[47]
Carbono	---	2,4 ^[71]
Hierro	---	5,0 ^[80]
Oxígeno	0,26 – 0,81 ^[81]	---

Nota ⁽¹⁾: Reproducibilidad: “valor por debajo del cual puede esperarse que se sitúe la diferencia absoluta entre los resultados de dos pruebas particulares, obtenidos en condiciones de reproducibilidad (es decir, con material idéntico tratado por operarios en distintos laboratorios, utilizando el método de ensayo normalizado) dentro de los límites de una probabilidad específica (en principio, 95%)”. ^[82]

Tabla 24. Desviación típica calculada según los porcentajes de azufre

Rango de porcentajes de azufre (%)	Desviación típica calculada en condiciones de reproducibilidad (%) ⁽¹⁾
4,00 – 5,00	0,49
10 – 19	1
20 – 30	2

Nota: ⁽¹⁾ Referirse a los Cálculos Tipo. Esta desviación es una aproximación calculada en este trabajo, con base a los valores de reproducibilidad expresados en las normas empleadas.

Tabla 25. Composición y características del polvo de hierro empleado

Característica		Descripción o valor
Peso molecular (g/mol)		55,85
Color		Gris
Granulometría		Polvo fino homogéneo
Contenido de:	As	Máx. 0,0005%
	Cu	Máx. 0,01%
	Mn	Máx. 0,1%
	Ni	Máx. 0,05%
	Pb	Máx. 0,002%
	Zn	Máx. 0,015%
	Cloruros	Máx. 0,001%
	Sulfatos	Máx. 0,01%

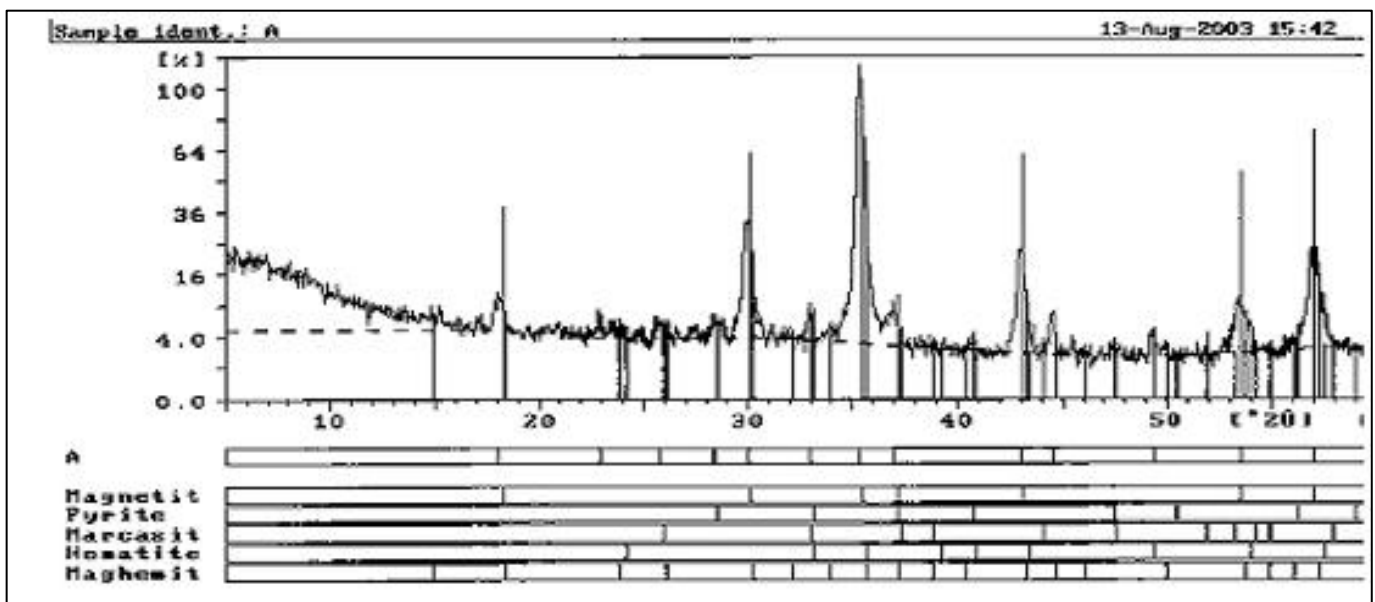
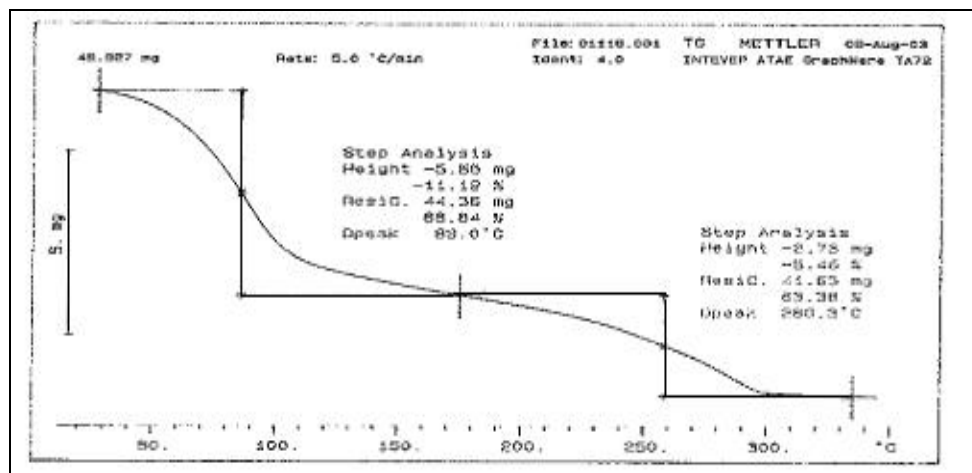
Figura 61. Ejemplo de difractograma perteneciente al SSD campo

Figura 62. Ejemplo de termograma perteneciente al SSD campo



BIBLIOGRAFÍA

- [1] JUANES, José y otros. “Informe Técnico INT-08607,2001”. PDVSA – Intevep. Venezuela, 2001.
- [2] JIMÉNEZ, V. y otros. “Aplicación de (secuestrante comercial) para la remoción de H₂S del gas natural en el Complejo Muscar”. PDVSA - Intevep, S.A. Venezuela, 1996.
- [3] Presentación PDVSA - Intevep. “Uso de la limonita en el manejo del gas natural”. Venezuela, diciembre de 2003.
- [4] Presentación PDVSA – Intevep. “Implantación y/o mejoramiento de tecnologías de secuestro de H₂S con lechos sólidos”. Venezuela, abril de 2003.
- [5] BLANCO, Francisco. “Estudio del comportamiento de secuestrantes sólidos de H₂S utilizados en la industria petrolera”. Tesis de grado. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, marzo de 2003.
- [6] Enciclopedia Encarta 2003. “Gas natural”. Microsoft Corporation ® ©, 2003.
- [7] <http://www.gasnaturalban.com/gas/descript.asp?id=1> 23/03/2004.
- [8] http://www.gobiernoenlinea.ve/El_Pais/perfil_vzla_gas_natural.html 23/03/2004.
- [9] <http://www.imp.mx/petroleo/glosario/g.htm> 23/03/2004.
- [10] http://www.gas-training.com/art_tecnico/composicion_gas.htm 23/03/2004.
- [11] <http://www.gasenergia.com.br/portal/esp/barraservico/glossario/gasnaturalil.jsp> 28/05/2004.
- [12] Comunicación personal con el Dr. Alfredo Vilorio Mayo/2004.
- [13] CAMPBELL, John M. “Gas Conditioning and Processing”. Volumen 1. 8^{va} edición. Editorial John M. Campbell and Company. EE.UU., 2000.
- [14] BALZA, Alejandra. “Estudio de compatibilidad de tratamientos químicos en sistemas de gas para control de corrosión”. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria, noviembre de 2001.
- [15] <http://www.lenntech.com/espanol/tratamiento-corrosion.htm> 25/03/2004.
- [16] <http://www.cwichem.com/sulfaclear.html> 09/01/2004.

- [17] “Riesgos ocupacionales (Módulo B). Exposición al Sulfuro de Hidrógeno H₂S”, PDVSA – CIED. Venezuela, 1998.
- [18] SHIRES, Terri y Kevin Fisher. “Field evaluation of a solid – based H₂S scavenger”. Gas Research Institute. EEUU, 1995.
- [19] <http://www.alfinal.com/petroleo/produccion2.shtml> 29/01/2004.
- [20] Presentación PDVSA – Intevep. “Ciclo de presentaciones: Remoción de H₂S de las corrientes de gas natural. Planta de Aminas”. Noviembre, 2003.
- [21] RAMÍREZ, M., A. Vilorio y otros. “Liquid H₂S scavenger performance at hydrodynamic gas conditions”. PDVSA – Intevep. Venezuela, junio de 2003.
- [22] RAMÍREZ, Marjorie Del y otros. “Informe técnico. Análisis de factibilidad para la aplicación de secuestrantes de H₂S líquidos en San Tomé”. PDVSA – Intevep. Venezuela, septiembre de 2002.
- [23] “Hydrogen sulfide scavenging in dry gas systems”. Baker Hugues. Julio de 2002.
- [24] BUHAUG, Janne. “H₂S Scavenging – Chemical investigations of Triazine and potencial new scavengers”. Department of Chemistry, Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Noruega, 2002.
- [25] FISHER, Kevin S. y otros. “H₂S scavenger process selection for natural gas treatment”. Gas Research Institute. GasTIPS, edición Fall, 2000.
- [26] Presentación PDVSA – Intevep. “Desempeño del ZnO, Ca(OH)₂ y CaO como adsorbentes de H₂S. Venezuela, septiembre de 2003.
- [27] “Ensayo de capacidad de absorción de H₂S de un secuestrante líquido”. Laboratorio de Corrosión por H₂S. PDVSA – Intevep. Venezuela, julio de 2002.
- [28] PALACIOS, J.M. y otros. “Eliminación de H₂S a alta temperatura de gases procedentes de la gasificación del carbón”. Instituto de Catálisis y Petroquímica. Madrid, España., 2001.
- [29] KLEIN, Cornelis y Cornelius Hurlbut. “Manual de Mineralogía”. Cuarta edición. Editorial Reverté, S.A. España, 1998.
- [30] <http://edafologia.ugr.es/Revista/tomo7tr/a143v7tt.htm> 07/07/2004.
- [31] http://iio.ens.uabc.mx/Curso%20Internet%20Miguel%20Angel/4_oxihidroxidos/oxihidroxidos.htm 07/07/2004.

- [32] http://www.sociedadcolombianadefisica.org.co/revista/Vol35_2/articulos/pdf/3502279.pdf 07/07/2004.
- [33] http://iio.ens.uabc.mx/Curso%20Internet%20Miguel%20Angel/6_Sulfuros_de_Fe/Sulfuros_de_Fe.htm 25/03/2004.
- [34] FISHER, Kevin S. y otros. "H₂S scavenger process selection for natural gas treatment. GasTIPS. Fall, 2000.
- [35] GONZÁLEZ, Gabriela. "Estudio de secuestrantes líquidos de H₂S al norte del estado Monagas". Tesis de grado. Universidad Simón Bolívar. Sartanejas, noviembre de 2003.
- [36] SCHWEITZER, Philip A. "Handbook of separation techniques for chemical engineers". Editorial Mc Graw-Hill. EEUU, 1979.
- [37] ABBASIAN, Javad y otros. "Advanced low-temperature sorbents for fluid-bed applications". Institute of Gas Technology. 1996.
- [38] INGOLD, C. K.. "Structure and mechanism in Organic Chemistry". 2° edición. Universidad de Cornell. New York, EEUU, 1966.
- [39] <http://publicaciones.ua.es/LibrosPDF/84-86809-33-9/02.pdf> 21/04/2004.
- [40] ROSA-BRUSSIN, Marcos y Félix Avendaño. "Catalizadores – Procesos". PDVSA – Intevep. Octubre, 2003.
- [41] TORRES, Félix Omar. "Evaluación de adsorción y eficiencia de inhibidores e hidrocarburos asociada a estudios de corrosión". Tesis de Grado. Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria, marzo de 2001.
- [42] KWON, Kyung C. y otros. "Reactivity of metal oxide sorbents for removal of H₂S". Chemical Engineering Department, Tuskegee University, Alabama, EEUU, 1998.
- [43] RODRIGUES, Carolina. "Estudio de métodos para la evaluación del desempeño de secuestrantes de H₂S". Trabajo de pasantía. Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria, noviembre de 2003.
- [44] SKOOG, Douglas. "Análisis instrumental". Editorial Reverté, S.A. España, 1976.
- [45] http://escuela.med.puc.cl/publ/PatologiaGeneral/Patol_124.html 29/04/2004
- [46] <http://ceres.agro.unlp.edu.ar/posgrado/microscopia.htm> 29/04/2004
- [47] <http://www.rheinchemie.com> 18/07/2004

- [48] http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/D1552.htm?L+mystore+odvj0233 16/04/2004.
- [49] <http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5904-96.htm?L+mystore+odvj0233> 16/04/2004.
- [50] http://www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/DATABASE.CART/REDLINE_PAGES/D5622.htm?L+mystore+heqd0166 22/06/2004.
- [51] RODRÍGUEZ, Domingo y otros. “Energy management for the oil industry”. 18th Congress. World Energy Council. PDVSA – Intevep, Venezuela, 2001.
- [52] Informe técnico INT-10057,2003. PDVSA – Intevep. Venezuela, 2003.
- [53] Presentación PDVSA – Intevep. “Implantación y/o mejoramiento de tecnologías de secuestro de H₂S con lechos sólidos”. Venezuela, abril de 2003.
- [54] Informe técnico INT-9687,2002. PDVSA – Intevep. Venezuela, 2002.
- [55] Presentación PDVSA – Intevep. “SSD Desarrollo y optimización de la tecnología”. Venezuela, 2003.
- [56] Datos recopilados de: BLANCO, Francisco. “Estudio del comportamiento de secuestrantes sólidos de H₂S utilizados en la industria petrolera”. Tesis de grado. Universidad Simón Bolívar. Sartenejas, marzo de 2003.
- [57] Conversación personal con el Prof. Francisco Yánez. Julio/2004
- [58] LI, Y.H., L.R. Radovic, G.Q. Lu y V. Rudolph. “A new kinetic model for the NO-carbon reaction”. Department of Chemical Engineering. The University of Queensland. Australia, 1998.
- [59] [http://www.ua.es/lma/I.3%20Rafael%20Garc%EDa\(PDF\).pdf](http://www.ua.es/lma/I.3%20Rafael%20Garc%EDa(PDF).pdf) 02/07/04
- [60] http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-1022102-084335/7partexpe.pdf 16/06/2004
- [61] Conversación personal con el Prof. Marcos Rosa-Brussin. Junio-Julio/2004.
- [62] ZIJLMA, G.J., A.W. Gerritsen y C.M. van den Bleek. “SO₂ retention in fluidized bed combustors, modelling and influence of oxygen”. Delft University of Technology. The Netherlands, 1999.
- [63] FAN, L.S. y R. Jadhav. “Advanced coal-based power generation: H₂S control”. Department of Chemical Engineering. The Ohio State University. EEUU, 2002.

[64] ZEVENHOVEN, Cornelis A.P, K. Patrik Yrjas y Mikko M. Hupa. “Product layer development during sulfation and sulfidation of uncalcined limestone particles at elevated pressures”. Department of Chemical Engineering. Åbo Akademi University. Finlandia, 1998.

[65] http://www.icpress.co.uk/books/chemistry/etextbook/p158/p158_1_2_3.pdf 30/04/2004

[66] FRY,A., S. Osgerby y M. Wright. “Oxidation of alloys in steam environments – A review”. National Physical Laboratory, Materials Centre. Inglaterra, 2002.

[67] Presentación PDVSA – Intevep: “Influencia del agua y la temperatura en la capacidad de adsorción de H₂S del SSD virgen y gastado (resultados preliminares)”. Venezuela, Octubre, 2003.

[68] <http://nicksimon2.tripod.com/2-28.html> 29/06/2004

[69] <http://www.gmtsudamerica.com/E-publ-3.htm> 29/06/2004

[70] PÉREZ, Rosa. “Informe técnico INT-07752,2000”. PDVSA – Intevep. Venezuela, 2000.

[71] Norma ASTM D5291. Método de prueba estándar para la determinación instrumental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en productos del petróleo y lubricantes.

[72] YOLL, Rafael J. L. “Estudios de secuestrantes sólidos de H₂S utilizados en la industria petrolera para el endulzamiento del gas natural”. Tesis de grado. Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria, mayo de 2004.

[73] <http://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2003/pdf/1341.pdf> 29/06/2004

[74] <http://wwwscience.murdoch.edu.au/teach/n301/download/slides/geoslides.ppt>
29/06/2004

[75] <http://home.att.net/~cat6a/metals-XIII.htm> 29/06/04

[76] ROSSO, Kevin M. “The electronic structure and reactivity of sulfide surfaces: combining atomic-scale observations with theoretical calculations”. Virginia Polytechnic Institute and State University. EEUU, 1998.

[77] http://noticias.juridicas.com/base_datos/Admin/rd481-2004.html 18/06/04

[78] <http://homepage.ntlworld.com/duncan.griffiths/H2S.htm> 8/06/04

[79] Norma ASTM D1552. Método de prueba estándar para la determinación de azufre en productos de petróleo (método de alta temperatura).

VI. Bibliografía

[80] Norma ASTM D5708-02

[81] Norma ASTM D5622

[82] http://noticias.juridicas.com/base_datos/Admin/rd481-2004.html 18/06/04