

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUACIÓN DE AGLOMERADOS DE MINERAL DE HIERRO
COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA PARA LA REMOCIÓN
DE H₂S EN LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DEL GAS
NATURAL**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Ing. Ricaurte F., Marvin J.
Para optar al Título de
Magister Scientiarum en Ingeniería Química

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE AGLOMERADOS DE MINERAL DE HIERRO COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA PARA LA REMOCIÓN DE H₂S EN LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

Tutor académico: Dr. Alfredo Vilorio

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Ing. Ricaurte F., Marvin J.
Para optar al Título de
Magister Scientiarum en Ingeniería Química

Caracas, 2009

©Ricaurte Fernández Marvin 2009
Hecho el Depósito de Ley.
Depósito Legal lft.4872009540180.



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE INGENIERÍA
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO.**

VEREDICTO

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ingeniería y por el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo de Grado, presentado por el Ingeniero, **Marvin J. Ricaurte F.** portador de la Cédula de Identidad V-14.988.052 bajo el título, **Evaluación de Aglomerados de Mineral de Hierro como Alternativa Tecnológica para la Remoción de H₂S en los Procesos de Endulzamiento del Gas Natural**, a los fines de cumplir el requisito legal para optar al título de Magister Scientiarum en Ingeniería Química, dejan constancia de los siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los Miembros del Jurado, éste fijó el día 06 de febrero del año en curso, para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en la Auleta de Postgrado de la Facultad de Ingeniería, a las 11:00 am., mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el Jurado; todo conforme a lo dispuesto en los Artículos 45, 49,50,51 y 52 del Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa pública del trabajo, el Jurado decidió Aprobarlo por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para dar el veredicto, el Jurado estimó que la obra examinada representa un aporte importante al conocimiento, en el desarrollo de aglomerados de mineral de hierro a partir de materia prima nacional para el proceso de endulzamiento del gas natural.

En fe de lo cual se levanta la presente Acta, a los seis días del mes de Febrero de dos mil nueve, dejándose también constancia de que, conforme a lo dispuesto en la normativa jurídica vigente, actuó como Coordinador del Jurado el Doctor Alfredo Viloría

Dr. Pánfilo Masciangioli
CI: 4.842.622
Jurado

Dr. Marcos Rosa-Brussin
CI: 408.1827
Jurado

Dr. Alfredo Viloría
CI: 3.401.329
Tutor Coordinador

*Al Dr. Alfredo Vilorio por ser el mentor
y guía de mi formación profesional...*

*A María de Jesús Hernández, mi
extraordinaria abuela y gran amiga...*

AGRADECIMIENTOS

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela y a sus profesores, por transmitirme muchos conocimientos y enseñarme herramientas de solución de problemas útiles en mi carrera.

A la nueva PDVSA Intevep, por brindarme la oportunidad de crecer como profesional y permitirme apoyar el desarrollo de soluciones tecnológicas nacionales que contribuyan en la construcción del Socialismo del Siglo XXI.

A mi tutor Dr. Alfredo Vilorio, quien con su tesón y entusiasmo me ha inspirado y acompañado a lo largo de mi desarrollo como profesional. Por compartir toda su sapiencia y experiencias de forma desinteresada. Es un ejemplo a seguir.

A mi madre Dionicia, una mujer que llegó a mi vida en el momento justo y me brindó su confianza y su mano de madre. Todo lo que soy se lo debo a ella.

A Sohira Rojas “el gran amor de mi vida”, por todo su apoyo, comprensión y paciencia. Gracias por existir y formar parte de mi vida. 1563 besos para ti.

A mis hermanos, Alexander, Claudymar, Alfonzo y al pequeño Jesús David, que con su apoyo y hermandad me han apoyado en las metas que he emprendido en la vida.

A Rosa Daniela Nadales y Johanna Cano, por su dedicación y brazo amigo. Sé que con ustedes podré contar toda la vida, tanto en lo profesional como en lo personal.

Al equipo de trabajo de Pellas, Mónica Román, Rafael Yoll, Yanine González, Marcos Rosa-Brussin y René Uribe, por las cosas que hemos aprendido juntos a lo largo del desarrollo del proyecto.

A mis amigos y compañeros de trabajo que de una u otra forma me han apoyado en la realización de este Trabajo Especial de Grado.

Ricaurte F., Marvin J.

EVALUACIÓN DE AGLOMERADOS DE MINERAL DE HIERRO COMO ALTERNATIVA TECNOLÓGICA PARA LA REMOCIÓN DE H₂S EN LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DEL GAS NATURAL

**Tutor Académico: Dr. Alfredo Vilorio. Tesis. Caracas. UCV. Facultad de
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, n° pág. 104**

Palabras clave: Endulzamiento, óxidos de hierro, pellas, capacidad de adsorción, sorbentes sólidos.

Resumen. El acondicionamiento del gas natural constituye una etapa crucial para su transporte y uso final, ya que la presencia de impurezas, tales como sulfuro de hidrógeno (H₂S), dióxido de carbono (CO₂) y agua, puede generar problemas de corrosión en los gasoductos y equipos utilizados para su procesamiento, recolección y distribución. Particularmente, el H₂S debe ser removido debido a normativas ambientales por lo contaminante que resulta su presencia en el gas. Uno de los procesos más utilizados en la industria petrolera para llevar el gas de producción a las especificaciones finales requeridas, es el endulzamiento con lechos sólidos para la remoción de H₂S. La mayoría de los sorbentes sólidos empleados para este fin están basados en óxidos de metales como zinc, hierro y cobre, los cuales componen los núcleos activos que reaccionan con el H₂S.

Ante el incremento de la demanda de gas natural en el país, PDVSA Intevep se planteó como reto el desarrollo de una tecnología a partir de materia prima nacional para la remoción de H₂S basada en mineral de hierro proveniente del Estado Bolívar. El desarrollo de este Trabajo Especial de Grado se centró en la evaluación de diferentes aglomerados de mineral de hierro, denominados pellas, con potencialidades para la remoción de H₂S contenido en el gas natural, los cuales fueron preparados a partir de mineral de hierro y dos tipos de aglomerantes: uno inorgánico (vermiculita) y otro orgánico (almidón de maíz).

La preparación de las pellas se llevó a cabo en dos lotes: de forma manual y bajo condiciones controladas, empleando un disco peletizador. Una vez obtenidas las diferentes pellas, se les evaluó su reactividad ante la presencia del H₂S, a escala de laboratorio en condiciones estáticas, con el propósito de estudiar el efecto de las condiciones de preparación de las mismas, tanto en la resistencia mecánica como en la capacidad de adsorción de H₂S. Adicionalmente, se realizó la caracterización física y química de las distintas pellas, antes y después de reaccionar con el H₂S.

Durante la elaboración manual de las pellas, se observó que las muestras que contenían vermiculita presentaron consolidación, mientras que todas las pellas elaboradas con almidón de maíz mostraron mala compactación y formación de finos.

Durante la preparación de pellas bajo condiciones controladas se observó que la vermiculita posee mayor potencial como aglomerante del mineral de hierro en comparación con el almidón, encontrándose que a mayor porcentaje de vermiculita utilizado se obtuvieron las condiciones óptimas de aglomerado. Las pellas que presentaron mejor consolidación y compactación fueron las que contenían 5 % de vermiculita y las de la mezcla de aglomerantes 5 % de vermiculita más 5 % de almidón, identificadas como P-202a y P-204a, respectivamente.

De las pellas preparadas bajo condiciones controladas, los mejores resultados de capacidad de adsorción fueron obtenidos por las muestras P-202a y P-204a, cuyos valores se encontraron dentro del umbral de aplicación definido, por presentar valores competitivos con los del producto comercial. Adicionalmente, todas las muestras presentaron variaciones en su coloración, de rojizo a negro, posterior al proceso de reacción con el H_2S .

De la evaluación del efecto de la temperatura de calcinación en la capacidad de adsorción de las pellas se obtuvo que 500 °C es la temperatura de calcinación donde se alcanza un máximo en la reactividad de estos sólidos con el H_2S . Así mismo, el efecto de del tamaño de las pellas sobre su reactividad con el H_2S no fue notorio a las condiciones estáticas que fueron evaluadas.

En conclusión, el empleo de la vermiculita como aglomerante del mineral de hierro, específicamente en concentraciones del 5 %, permite obtener pellas con resistencia mecánica y capacidad de adsorción competitivas con el producto comercial actualmente empleado en PDVSA, lo cual permite el desarrollo de una solución tecnológica para la remoción del H_2S contenido en el gas natural basada en materia prima nacional.

Se recomendó, realizar pruebas de capacidad de adsorción a escala piloto en condiciones dinámicas de las pellas en estudio. Así como, análisis morfológicos mediante técnicas de microscopía electrónica y finalmente, evaluar alternativas de regeneración o aprovechamiento de las pellas gastadas.

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
Planteamiento del problema.....	3
Objetivos.....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos.....	6
CAPÍTULO II: MARCO REFERENCIAL.....	7
El gas natural.....	7
Corrosión en la industria del gas.....	10
Especificaciones de calidad del gas natural en Venezuela.....	12
Endulzamiento del gas natural.....	14
Endulzamiento con solventes químicos.....	14
Endulzamiento con solventes físicos.....	15
Procesos de conversión directa.....	16
Tamices moleculares.....	16
Membranas.....	17
Adsorción con sólidos o líquidos no regenerables.....	18
Sorbentes líquidos.....	18
Sorbentes sólidos.....	19
Proceso de adsorción.....	20
Tipos de adsorción.....	20
Proceso de difusión.....	23
Mecanismos de difusión.....	23
Modelos propuestos para el sistema gas sólidos.....	25
Aplicación de sorbentes sólidos en campo.....	27
Factores que influyen en la remoción de H ₂ S empleando sorbentes sólidos.....	31
Reuso y disposición final de los sorbentes sólidos.....	34
Proceso de peletización.....	35
Preparación del material.....	36
Producción de pellas vírgenes.....	37
Propiedades de las pellas vírgenes.....	39
El almidón de maíz.....	40
La vermiculita.....	41
Antecedente de la investigación.....	42
CAPÍTULO III: MÉTODO EXPERIMENTAL.....	45
Descripción de los equipos.....	46
Equipo para la molienda de la materia prima empleada en la preparación de las pellas.....	46
Equipo empleado para la preparación de las pellas a condiciones controladas...	46
Equipo para la calcinación de las pellas.....	47

Descripción del método experimental.....	50
Acondicionamiento de la materia prima empleada en la preparación de las pellas.....	50
Preparación de las pellas.....	51
Elaboración de pellas de forma manual.....	52
Elaboración de pellas bajo condiciones controladas.....	52
Calcinación de las pellas.....	53
Evaluación de la capacidad de adsorción de H ₂ S condiciones estáticas de las pellas.....	54
Caracterización física y química de las pellas.....	56
Reseña de la metodología experimental.....	59
CAPÍTULO IV: PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	60
Caracterización de la materia prima empleada en la preparación de las pellas.....	60
Preparación de pellas de forma manual.....	61
Evaluación de la capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas elaboradas de forma manual.....	63
Evaluación del efecto de la temperatura de calcinación sobre la capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas elaboradas de forma manual.....	65
Preparación de pellas bajo condiciones controladas.....	66
Evaluación de capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	71
Evaluación del efecto de la temperatura de calcinación sobre la capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	74
Evaluación del efecto del tamaño de las pellas sobre la capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	76
Análisis de la conversión alcanzada por el H ₂ S en la evaluación de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	77
Caracterización de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	81
Análisis elemental y fases minerales presentes en las pellas.....	82
Contenido de azufre en las pellas gastadas.....	85
Resistencia a la compresión.....	87
Área superficial y macroporosidad.....	88
Análisis complementarios.....	90
CONCLUSIONES.....	91
RECOMEDACIONES.....	94
BIBLIOGRAFÍA.....	95
ANEXOS.....	101

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición típica del gas natural en diferentes áreas de Venezuela.....	8
Tabla 2. Parámetros de calidad del gas natural (según Norma Covenin 3568-2:2000)	12
Tabla 3. Plazos para el cumplimiento de las especificaciones de calidad (CO ₂ y H ₂ S) del gas natural (Decreto 38.771).....	13
Tabla 4. Composición química típica de la vermiculita.....	42
Tabla 5. Materia prima empleada en la elaboración de las pellas.....	51
Tabla 6. Propiedades de la materia prima empleada en la elaboración de las pellas....	60
Tabla 7. Identificación de las pellas preparadas con mineral de hierro y vermiculita de forma manual.....	62
Tabla 8. Identificación de las pellas preparadas de forma manual con 2,5% de vermiculita, calcinadas a distintas temperaturas.....	65
Tabla 9. Identificación de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	67
Tabla 10. Observaciones de las pellas preparadas bajo condiciones controladas.....	67
Tabla 11. Análisis elemental de las pellas vírgenes, calcinadas y gastadas.....	82
Tabla 12. Fases minerales presentes en las pellas vírgenes, calcinadas y gastadas.....	83
Tabla 13. Estimación teórica de las especies involucradas en la reacción entre las pellas P-202a y el H ₂ S.....	85
Tabla 14. Contenido de azufre de las pellas calcinadas y gastadas.....	85
Tabla 15. Resistencia a la compresión de las pellas P-202a.....	87
Tabla 16. Área superficial y macroporosidad de las pellas calcinadas.....	88
Tabla 17. Análisis complementarios de la caracterización de las pellas.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Modelo del poro para la interacción gas – sólido.....	26
Figura 2. Modelo de interacción gas - sólido del núcleo sin reaccionar.....	26
Figura 3. Aplicación de sorbentes sólidos de H ₂ S en campo.....	28
Figura 4. Comportamiento de los lechos fijos en procesos de adsorción con sorbentes sólidos de H ₂ S.....	29
Figura 5. Esquema del proceso de adsorción de H ₂ S con sorbentes sólidos en reactores de lecho fijo.....	30
Figura 6. Estado final observado en las pellas CVG-109C luego de la reacción con H ₂ S.....	44
Figura 7. Disco peletizador.....	46
Figura 8. Mufla para la calcinación de las pellas.....	47
Figura 9. Montaje experimental del equipo para evaluar la reactividad de las pellas ante la presencia de H ₂ S en condiciones estáticas.....	48
Figura 10. Esquema experimental para la obtención de las pellas.....	54
Figura 11. Capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas con vermiculita elaboradas manualmente, calcinadas a 500 °C.....	63
Figura 12. Estado final observado en las pellas preparadas de forma manual con vermiculita y las CVG-109C, luego de la reacción con H ₂ S.....	64
Figura 13. Capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas con 2,5 % de vermiculita, calcinadas a distintas temperaturas.....	65
Figura 14. Variación de presión de H ₂ S dentro las autoclaves en función del tiempo para las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	71
Figura 15. Capacidad de adsorción de H ₂ S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas, calcinadas a 500 °C.....	73
Figura 16. Apariencia física de las pellas P-202a (virgen, calcinada y gastada).....	74
Figura 17. Efecto de la temperatura de calcinación en la capacidad de adsorción de H ₂ S para las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	75

Figura 18. Efecto del diámetro de las pellas en la capacidad de adsorción de H ₂ S para las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.....	76
Figura 19. Conversión de H ₂ S por libra de pella en función del tiempo.....	79
Figura 20. Variación de la rapidez de conversión respecto al tiempo.....	80
Figura 21. Capacidad de adsorción de H ₂ S y contenido de azufre de las pellas P-202a y P-204a gastadas.....	86
Figura 22. Capacidad de adsorción de H ₂ S y área superficial de las pellas P-202a y P-204a.....	89

ABREVIATURAS Y NOMBRES

Alm	Almidón de maíz
BPC	Billones de pies cúbicos [L ³]
BET	Brunauer, Emmet y Teller
C ₃ ⁺	Fracciones más pesadas que el propano en el gas natural
C ₀	Concentración inicial del soluto [MOL/L ³]
CVG	Corporación Venezolana de Guayana
DRX	Difracción de rayos X
FMO	Ferrominera Orinoco
FPF	Finos para pellas de Ferrominera
GICC	Gasificación integrada en ciclo combinado
lb	Libra masa
MMPCND	Millones de pies cúbicos normales días [L ³ /t]
MM\$/Año	Millones de dólares por año
MTMA	Miles de toneladas métricas anuales
NTA	Normas técnicas aplicables
PID	Proporcional integral derivativo
ppm	Partes por millón
ppmv	Partes por millón volumétricos [L ³ /L ³]
rpm	Revoluciones por minuto [t ⁻¹]
Ve	Vermiculita
%	Porcentaje másico [M/M]

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El gas natural es una energía eficaz, ya que debido a sus precios competitivos y su eficiencia como combustible, permite alcanzar una alta rentabilidad. Por ser un combustible limpio de origen fósil, contribuye decisivamente en la lucha contra la contaminación atmosférica, por lo cual es una alternativa energética que destacará en el siglo XXI por su creciente participación en los mercados de la energía.

La demanda mundial de energía proveniente del crudo, el gas y otras fuentes tienden a incrementarse en los próximos años y se ha estimado que pudiera alcanzar a más del doble de la actual. Además, se espera que la composición de la oferta de energía también varíe y que el mundo consuma más gas que petróleo para el año 2025^[1].

Debido a esas expectativas del mercado energético se requiere aumentar la oferta de hidrocarburos a nivel mundial, o reducir la dependencia a este tipo de energía. En este contexto, la posición de Venezuela como país con las mayores reservas de crudo pesado y con importantes reservas probadas de hidrocarburos gaseosos, estas últimas estimadas en 170 billones de pies cúbicos (170 BPC)^[2], cobra una importancia estratégica en la satisfacción de dichos mercados.

Dentro de la cadena de valorización del gas natural es necesario que éste sea acondicionado mediante procesos de endulzamiento y deshidratación, con el objeto de eliminarle los principales contaminantes, tales como el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂), y agua (H₂O). La remoción de estos contaminantes es importante no sólo para cumplir con las especificaciones de mercado, si no también

por razones de seguridad, reducción de los problemas operacionales asociados a la corrosión de tuberías y equipos, prevención de envenenamiento de los catalizadores utilizados en procesos aguas abajo y por saneamiento ambiental.

Existen distintas tecnologías para la remoción de H_2S del gas natural, el uso de una u otra depende básicamente de tres aspectos fundamentales: las características del gas de entrada al proceso, el volumen a tratar y de las especificaciones finales requeridas. Una de estas tecnologías consiste en el uso de sorbentes sólidos en torres contactoras, estos son compuestos que tienen la capacidad de remover el H_2S proveniente de una corriente de gas natural y se utilizan para tratar volúmenes de gas menores de 125 millones de pies cúbicos normales por día (125 MMPCND), con niveles de H_2S menores a 100 partes por millón volumétricos (100 ppmv). Los sorbentes sólidos son basados en óxidos metálicos, siendo los más utilizados, los óxidos de hierro, zinc y cobre^[3,4].

Ante el incremento de la demanda de gas natural en el país, PDVSA Intevep se planteó como reto el desarrollo de una tecnología a partir de materia prima nacional para la remoción de H_2S basada en mineral de hierro proveniente del Estado Bolívar, el cual deberá competir con los sorbentes comerciales empleados en la industria.

El desarrollo de este Trabajo Especial de Grado se centra en la evaluación de diferentes aglomerados de mineral de hierro, denominados pellas, con potencialidades para la remoción del H_2S contenido en el gas natural, los cuales fueron preparados a partir de mineral de hierro y dos tipos de aglomerantes: uno inorgánico (vermiculita) y otro orgánico (almidón de maíz). La preparación de las pellas se llevó a cabo en dos lotes, las primeras se elaboraron de forma manual y las segundas se realizaron bajo condiciones controladas, empleando un disco peletizador.

Una vez obtenidas las diferentes pellas, se les evaluó su reactividad ante la presencia del H_2S , a escala de laboratorio en condiciones estáticas, con el propósito de estudiar el efecto de las condiciones de preparación de las mismas, tanto en la resistencia mecánica como en la capacidad de adsorción de H_2S , ya que éstas son características determinantes en el desarrollo de un sorbente sólido con potencialidades para la remoción del H_2S contenido en el gas natural. Adicionalmente, se realizó la caracterización física y química de las distintas pellas, antes y después de reaccionar con el H_2S .

Planteamiento del problema

Venezuela posee importantes reservas probadas de gas natural que la ubican como el octavo país con las mayores reservas probadas de gas a escala mundial^[2,5]. La explotación racional de dichas reservas representa un reto tecnológico para PDVSA, ya que se deben satisfacer los requerimientos energéticos del país y de la región, fundamentado en una política de desarrollo sostenible, en armonía con el ambiente y con las comunidades que hacen vida en las zonas donde se realizan las operaciones, maximizando el empleo de soluciones tecnológicas nacionales.

Dentro de las necesidades tecnológicas que se presentan durante la valorización del gas natural está el endulzamiento, proceso mediante el cual son removidos los componentes ácidos que éste contiene, tales como el dióxido de carbono (CO_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S), los mismos deben separarse del gas natural debido a que ocasionan la disminución de su poder calorífico. Además, es necesario cumplir con normativas ambientales y evitar costos asociados a los potenciales problemas de corrosión que estos gases pudieran generar en tuberías y equipos.

El endulzamiento con sorbentes sólidos en torres contactoras (lechos sólidos) para la remoción selectiva de H_2S , es uno de los procesos comúnmente utilizados en la industria para llevar el gas de producción a las especificaciones finales requeridas^[6].

La demanda potencial a nivel nacional de sorbentes sólidos está estimada en 6 mil toneladas métricas anuales (6 MTMA)^[7]. En la actualidad dicha demanda es suplida por un producto comercial de naturaleza foránea, lo que representa una inversión para PDVSA de aproximadamente 6,3 millones de dólares por año (6,3 MMS\$/Año), sólo por la adquisición de dicho producto, sin considerar los costos asociados al manejo y disposición.

En Venezuela se dispone de grandes reservas de mineral de hierro localizadas en yacimientos al sur del país, estimadas en 14,57 billones de Kg.^[8], lo cual, aunado a la creciente demanda de sorbentes sólidos para la remoción de H_2S , el incremento de los volúmenes de gas natural, las exigencias en el cumplimiento de las especificaciones del mercado interno y las regulaciones ambientales, impulsó a PDVSA Intevep a iniciar un proyecto con el propósito de desarrollar un sorbente para remoción de gases ácidos. Se contempló utilizar como materia prima mineral de hierro nacional, esto permitiría apalancar el desarrollo económico y social de la nación y promover la sustitución de importaciones de sorbentes para la industria del gas natural.

En una primera fase, se utilizó limonita procedente del Cerro Bolívar como materia prima para desarrollar un sorbente de H_2S , el cual presentó buena capacidad de adsorción y costos competitivos en comparación con el producto comercial utilizado por PDVSA, lo cual dió origen a una nueva alternativa tecnológica, denominada INTSORB[®]. Sin embargo, se presentaron inconvenientes en cuanto a la cadena de manufactura del sólido, así como con su resistencia mecánica dentro del lecho en la torre contactora^[7].

En base a los resultados obtenidos con el INTSORB[®] se visualizó la necesidad de evaluar nuevas rutas para la obtención de un sorbente sólido, con alta capacidad de adsorción de H₂S y buena resistencia mecánica. En una segunda fase de este desarrollo, se identificaron sólidos (finos y pellas) provenientes de plantas procesadoras de mineral de hierro, los cuales presentaban diferentes características y potencialidades para capturar gases ácidos.

Los resultados de la evaluación de los sólidos a escala de laboratorio, evidenciaron que las pellas; aglomerados de mineral de hierro, presentan capacidad para la remoción de H₂S con el inconveniente de fragilidad y formación de finos por baja resistencia mecánica de las mismas^[9].

En aras de mejorar la calidad final de las pellas, los esfuerzos tecnológicos están orientados a la evaluación de aglomerados de mineral de hierro, preparados a partir de materia prima nacional, empleando diferentes aglomerantes, seleccionados partiendo del principio que exista disponibilidad en el país. Además, que posean características plastificantes que permitan obtener un sólido con el mejor compromiso entre la reactividad con el H₂S y la resistencia mecánica. De esta forma contribuir con este Trabajo Especial de Grado en la manufactura y el desarrollo de un sorbente sólido nacional, como solución tecnológica soberana que responda a las necesidades del país, en la remoción del H₂S de las corrientes de gas natural en los procesos de endulzamiento con lechos sólidos.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar diferentes aglomerados de mineral de hierro, preparados a partir de materia prima nacional, con potencialidades para la remoción del H₂S contenido en el gas natural.

Objetivos específicos

- Preparar aglomerados de mineral de hierro (pellas) a diferentes condiciones, empleando dos tipos de aglomerantes, uno inorgánico: vermiculita, y el otro orgánico: almidón de maíz, variando la concentración de los mismos y la temperatura de calcinación.
- Evaluar la reactividad de las pellas preparadas ante la presencia del sulfuro de hidrógeno (H₂S), mediante la determinación de su capacidad de adsorción, a escala de laboratorio en condiciones estáticas.
- Caracterizar física y químicamente las diferentes pellas, antes y después de la evaluación de su reactividad con el H₂S.
- Evaluar el efecto de las condiciones de preparación de las pellas, variaciones en la concentración del aglomerante y la temperatura de calcinación, en su resistencia mecánica.
- Evaluar el efecto de las condiciones de preparación, variaciones en la concentración del aglomerante y la temperatura de calcinación, en la reactividad de las pellas ante la presencia de H₂S.

CAPÍTULO II

MARCO REFERENCIAL

El Gas Natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos de naturaleza parafínica, compuesta principalmente por metano y proporciones menores de etano, propano y butanos, y otros compuestos mas pesados. Esta mezcla contiene, generalmente, contaminantes tales como vapor de agua, mercaptanos, dióxido de carbono (CO₂), nitrógeno, sulfuro de hidrógeno (H₂S), mercurio y helio entre otros, que disminuyen el poder calorífico y pueden causar problemas operacionales ^[4].

El gas natural tiene su origen, al igual que el petróleo, en la transformación de la materia orgánica proveniente de animales y vegetales, sometida a la acción bacteriológica, altas presiones y altas temperaturas, durante millones de años por efecto del asentamiento de las capas de sedimentos que la contienen.

El gas se encuentra en el subsuelo alojado en los espacios porosos de ciertas rocas, en estructuras que pueden ser de tres tipos: (1) yacimientos de gas asociado, donde el producto principal es el petróleo, (2) yacimientos de gas libre, donde el producto principal es el gas mismo y (3) yacimientos de condensados, donde el gas natural se encuentra mezclado con hidrocarburos líquidos ^[10].

En general, dependiendo de su procedencia y composición, el gas natural puede clasificarse como gas rico o pobre, dulce o agrio. Se denomina gas rico, a aquel que

tiene un alto contenido de fracciones pesadas (C_3^+), del cual se pueden obtener cantidades apreciables de hidrocarburos líquidos. Por el contrario, un gas pobre está formado principalmente por metano. De igual forma, se denomina gas agrio a aquel que contiene cantidades significativas de compuestos de azufre, H_2S y/o CO_2 , lo cual le confiere propiedades tóxicas y corrosivas. Un gas exento de estos contaminantes recibe el nombre de gas dulce ^[11].

La composición del gas natural varía según la formación o el yacimiento del cual es extraído. En la Tabla 1 se presentan algunas composiciones típicas del gas natural en diferentes áreas de Venezuela ^[6].

Tabla 1. Composición típica del gas natural en diferentes áreas de Venezuela

COMPOSICIÓN [% molar]	ÁREA DE PROCEDENCIA				
	OCCIDENTE (Libre)	GUÁRICO (Libre)	ORIENTE (Libre)	ORIENTE (Asociado)	COSTA AFUERA (Libre)
Metano	73,10	90,60	76,90	75,10	90,50
Etano	11,00	2,60	5,80	8,00	5,00
C_3^+	11,0	2,8	4,7	7,6	4,2
Dióxido de Carbono	4,40	4,00	12,50	9,20	0,20
Nitrógeno	0,50	-	0,10	0,10	0,10
H_2S (ppmv)	6 - 20.000,0	50	0	0 - 30	0

El gas natural es un recurso que se utiliza como combustible en la generación de vapor y electricidad con fines residenciales, comerciales e industriales, como materia prima en las plantas siderúrgicas y petroquímicas, entre otras aplicaciones; por lo cual la remoción de impurezas contenidas en el mismo, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2) — denominados gases ácidos — es necesaria, ya

que estos contaminantes en presencia de agua libre son altamente corrosivos. Adicionalmente, su remoción es necesaria por razones de seguridad, para cumplir con especificaciones de productos gaseosos o líquidos, para prevenir el problema de congelamiento de compuestos a bajas temperaturas, para reducir los costos de compresión, para prevenir el envenenamiento de catalizadores en los procesos aguas abajo, y por supuesto para cumplir con las especificaciones ambientales ^[3,4].

El sulfuro de hidrógeno (H_2S), también conocido como ácido sulfhídrico tiene la característica de tener un desagradable olor y ser muy tóxico, además de producir corrosión en las tuberías metálicas. Por su parte el CO_2 es un gas incoloro e inodoro, que a concentraciones bajas no es tóxico. Se puede licuar fácilmente por compresión, sin embargo, cuando se enfría a presión atmosférica se condensa como sólido en lugar de hacerlo como líquido. El CO_2 es soluble en agua y la solución resultante puede ser ácida como resultado de la formación de ácido carbónico, he aquí la propiedad corrosiva del CO_2 en presencia de agua ^[4,6].

Un gas incorporado a un sistema de transporte destinado a gas combustible, que contenga más de 0,25 granos de H_2S (1 grano = 15,43 granos) por cada 100 pies cúbicos de gas, lo que equivale a 4 ppmv de H_2S , se considera un gas ácido. Si el gas natural es usado como combustible para rehervidores, calentadores de fuego directo o para motores de compresión se puede aceptar hasta 10 granos de H_2S por 100 pies cúbicos de gas.

La Asociación de Normas Canadienses (CSA, por sus siglas en inglés) específicamente la norma para tuberías No 2.184, define a un gas ácido como aquel que contiene más de un grano de H_2S /100 pies cúbicos de gas, lo cual es igual a 16 ppmv. La definición de gas ácido también aplica al contenido de CO_2 , el cual no es tan indeseable como el H_2S . Generalmente, es práctico reducir el contenido de CO_2 por debajo del 2 % molar ^[12].

Corrosión en la industria del gas

La corrosión consiste en la degradación de un material a través de una interacción del tipo químico o electroquímico con el medio ambiente. La corrosión es una condición que se debe considerar en toda la cadena de valor del gas natural.

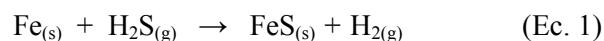
Una clasificación de la corrosión está basada en la apariencia del metal corroído, siendo las más comunes ^[10]:

- Corrosión uniforme: donde la corrosión química o electroquímica actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal.
- Corrosión localizada: ésta actúa sobre ciertas áreas de la superficie del metal debido a la heterogeneidad que dicho metal puede presentar, al ambiente o a la geometría del material. Si el ataque es severo, pudiera pasar de un daño localizado a un daño por picadura en la cual se producen hoyos o agujeros por agentes químicos.
- Corrosión intergranular: es la que se encuentra localizada en los límites de grano del material, esto origina pérdidas en la resistencia que desintegran los bordes de los granos originando fallas en dichos materiales.
- Corrosión bajo esfuerzo: se refiere a las tensiones internas luego de una deformación en frío.

La combinación de H_2S y CO_2 con agua en la práctica asegura condiciones corrosivas dentro de cualquier instalación.

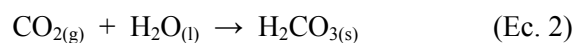
El H_2S se disocia en el agua y produce un ácido débil que ataca el hierro, presente en las tuberías y equipos, formando un sulfuro de hierro insoluble (Ec. 1). Este sulfuro de hierro se adhiere a la base metálica y puede proteger el metal de una futura

corrosión; pero también puede ser erosionado exponiendo la superficie del metal de hierro a una posterior corrosión ^[13].



Se debe tener en cuenta que la película formada de sulfuros de hierro se puede ver erosionada por la presencia de altas velocidades de fluido, con lo cual se generan altas trazas de corrosión.

Por su parte, el CO_2 en presencia de agua libre forma ácido carbónico (Ec. 2), el cual ataca el hierro formando un carbonato de hierro (Ec. 3) ^[12,13].



En la industria petrolera y del gas se suelen utilizar diversos tratamientos químicos para minimizar las causas y los efectos de la corrosión, entre los cuales se encuentran tratamientos con inhibidores de corrosión, procesos de endulzamiento del gas natural y/o de deshidratación, entre otros ^[4].

Los inhibidores de corrosión son sustancias que retardan o disminuyen una reacción química y al ser añadidos en pequeñas cantidades en un ambiente determinado reduce la acción nociva que ejerce el medio sobre el metal. La selección de estos inhibidores obedece a las condiciones agresivas del medio como lo son: temperaturas, presiones parciales de CO_2 y H_2S , cantidad de agua en el gas, velocidades del fluido, entre otras.

El endulzamiento del gas natural se realiza con el propósito de reducir la concentración de gases ácidos presentes en el gas natural. Para el caso de la deshidratación, el objetivo es reducir la cantidad de agua presente en el gas, lo cual minimiza la ocurrencia del fenómeno de corrosión.

Especificaciones de calidad del gas natural en Venezuela

Según la Norma Covenin 3568-2:2000, el gas que se introduzca a los puntos de entrada de transporte y distribución, destinado a su utilización para uso general en la industria, comercio, residencias y vehículos, debe cumplir con las características de calidad señaladas en la Tabla 2^[14].

Tabla 2. Parámetros de calidad del gas natural
(Según Norma Covenin 3568-2:2000)

Nombre	Límite	Valor % molar	
Metano (C1)	Min.	80,0	
Etano (C2)	Máx.	12,0	
Propano (C3)	Máx.	3,0	
Butanos y más pesados (C4+).	Máx.	1,5	
De éstos, hidrocarburos insaturados total.	Máx.	0,2	
Dióxido de carbono (CO ₂)	Máx.	8,5	
Nitrógeno (N ₂)	Máx.	1,0	
Hidrógeno (H ₂)	Máx.	0,1	
Oxígeno (O ₂)	Máx.	0,1	
Monóxido de Carbono	Máx.	0,1	
COMPONENTES EN TRAZAS			
Nombre	Límite	Unidad	Valor
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	Máx	mg/m ³ ppm molar	17,3 12
Azufre total para gas no odorizado.	Máx	mg/m ³ ppm molar	38 28
Azufre total para gas odorizado.	Máx	mg/m ³ ppm molar	49 36
Agua	Máx	mg/m ³ [lb/10 ⁶ SCF]	112 [7]

Como puede observarse en la tabla anterior, las especificaciones para los gases ácidos son 8,5% molar para el CO₂ y 12 ppm molar para el H₂S. Si se comparan dichos valores con los reportados en la Tabla 1 para el gas natural en diferentes áreas de Venezuela, se hace necesario la remoción de una porción de dichos gases ácidos en las corrientes de gas a fin de cumplir con las especificaciones de calidad. Como se reportó anteriormente, el proceso de remoción de gases ácidos contenidos en el gas natural se conoce como endulzamiento.

Es importante destacar, que a partir del año 2009 entraron en vigencia las Normas Técnicas Aplicables (NTA) para el Aseguramiento de la Calidad del Gas en Sistemas de Transporte y Distribución, publicada en Gaceta Oficial N° 38.771, las cuales establecen que a partir del 1° de Enero de 2013, las especificaciones de calidad de los gases ácidos contenidos en el gas natural serán 2 % molar para el CO₂ y 4,16 ppm molar para el H₂S.

A fines de permitir la adecuación de la infraestructura de la industria del gas natural, las operadoras deberán cumplir con las metas de reducción de los parámetros de calidad en plazos que se muestran a continuación:

Tabla 3. Plazos para el cumplimiento de las especificaciones de calidad (CO₂ y H₂S) del gas natural (Decreto 38.771)

ETAPAS	DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂)	SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S)
1ra etapa: 1 de enero de 2009	6,5 % molar	13,3 mg / m ³ (9,22 ppm molar)
2da etapa: 1 de enero de 2011	4,0 % molar	9,8 mg / m ³ (6,79 ppm molar)
3ra etapa: 1 de enero de 2013	2,0 % molar	6,0 mg / m ³ (4,16 ppm molar)

Endulzamiento del gas natural

El endulzamiento consiste en el conjunto de actividades que se ejecutan en plantas diseñadas para eliminar los componentes ácidos presentes en el gas natural, tales como el H₂S y el CO₂. Existen muchas tecnologías para la remoción de gases ácidos, la selección de un proceso en particular depende de muchos factores entre los que destacan: tipo de contaminantes a ser removidos de la corriente de gas, cantidades manejadas de contaminantes, grado de remoción requerido, especificaciones del gas tratado, selectividad de la remoción (H₂S y/o CO₂), volumen de gas a ser procesado, condiciones de presión y temperatura, la posibilidad o no de recuperar azufre, costos de capital y operacionales, etc ^[3]. Entre los procesos de endulzamiento se encuentran:

- **Endulzamiento con solventes químicos**

Los solventes químicos se emplean para el endulzamiento de grandes volúmenes de gas natural (mayores a 100 MMPCND), con concentraciones superiores a 100 ppmv de H₂S y/o cuando la remoción de CO₂ se justifica ^[12].

En estos sistemas los componentes ácidos del gas natural reaccionan químicamente con un componente activo, para formar compuestos inestables en un solvente que circula dentro de la planta. Dicho solvente es regenerado, es decir, se le remueven los gases ácidos, mediante aplicación de calor o por reducción de la presión de operación.

El componente activo contenido en las soluciones puede ser una amina (alcanolamina) o una solución básica (solución alcalina con sales), con o sin aditivos. Las alcanolaminas son compuestos alquilados (poseen un grupo alcohol) derivados del amoníaco que tienen uno o más grupos alquilo unidos al átomo de nitrógeno ^[4,16].

Entre las principales ventajas del proceso de endulzamiento con solventes químicos se tienen: remoción completa de gases ácidos con poco consumo del solvente reactante, bajos costos de operación por libra de azufre removido en comparación con otros procesos, la solución puede adaptarse a variaciones en la composición de gases ácidos en la corriente de gas natural y en algunos casos se pueden remover compuestos orgánicos de azufre, tales como mercaptanos. Mientras que entre sus desventajas se encuentran: alta inversión de capital inicial, costos de mantenimiento significativos y los requerimientos de licencias para el empleo de algunas soluciones ^[17].

- **Endulzamiento con solventes físicos**

Los solventes físicos remueven los gases ácidos contenidos en el gas natural sin que ocurra reacción química alguna, mediante absorción física debido a la alta solubilidad de los gases ácidos en dichos solventes. Son frecuentemente empleados cuando las presiones parciales de gases ácidos presentes en el gas natural son altas (normalmente por encima de 50 psig) ^[4,13].

Los solventes que se utilizan deben ser de baja volatilidad, no corrosivos, estables, de baja viscosidad, no espumantes y no inflamables para minimizar problemas operacionales y reducir las pérdidas de solventes. Adicionalmente, los solventes físicos pueden simultáneamente deshidratar el gas y presentan mayor selectividad a la absorción del H₂S en presencia de CO₂, en comparación a los solventes químicos.

Requerimientos bajos de energía para la regeneración del solvente, diseño de plantas más pequeñas y de menos costo, pocos problemas de corrosión, erosión y de formación de espumas, son algunas de las ventajas que presentan los solventes

físicos. Mientras que la alta solubilidad de hidrocarburos pesados, en especial aromáticos e insaturados, es la principal desventaja que poseen dichos solventes ^[17].

Actualmente, en el mercado se encuentran muchos procesos que emplean solventes mixtos, es decir, trabajan con combinaciones de solventes físicos y químicos y, naturalmente, presentan las características de ambos ^[18]. La regeneración de éstos se logra por separación en múltiples etapas y fraccionamiento.

- **Procesos de conversión directa**

En la conversión directa, el H_2S reacciona hasta obtenerse azufre elemental en un sistema de óxido-reducción líquido, donde el H_2S se absorbe en una solución acuosa de quelato de hierro, se ioniza a sulfuro y éste a su vez es oxidado hasta obtenerse azufre elemental mediante la reducción de los iones de hierro de férrico a ferroso. Posteriormente, el hierro ferroso es reoxidado nuevamente a ión férrico empleando oxígeno atmosférico, regenerando la solución. El más común de estos procesos de conversión directa es el conocido como proceso Claus ^[3].

Antes de emplear el proceso de conversión directa es necesario que el H_2S sea removido del gas natural empleando solventes químicos o físicos, de donde se genera una corriente rica en H_2S , la cual es la alimentación a dichos procesos de conversión directa.

- **Tamices moleculares**

Aluminio silicatos cristalinos de sodio y calcio pueden ser usados para la remoción selectiva de H_2S y otros compuestos sulfurados, provenientes de la corriente de gas

natural. Este tipo de material es poroso, con poros abiertos casi todos del mismo tamaño, los cuales están determinados por la estructura molecular del cristal y el tamaño de las moléculas presentes en el cristal ^[13].

Los tamices moleculares tienen un gran área superficial, típica de cualquier adsorbente, sin embargo, tienen altas cargas polares localizadas, las cuales son la razón de su fuerte adsorción de compuestos polares o compuestos polarizables sobre tamices moleculares. Esto también resulta en una alta capacidad de adsorción. Posterior a la adsorción, los tamices moleculares se regeneran utilizando elevadas temperaturas o gas de baja presión ^[13,17].

- **Membranas**

El uso de membranas permeables para la separación de gases ácidos, es un proceso cuyo interés se viene incrementando en los últimos años. La separación se logra aprovechando las ventajas de las diferencias de afinidad y difusividad. El agua, CO₂ y H₂S son moderadamente altos difusores, lo cual indica que se pueden colar a través de una membrana mas fácilmente que los hidrocarburos, con la misma fuerza motriz. Los gases lentos son aquellos que tienden a permanecer detrás y que no atraviesan la membrana, por ejemplo los hidrocarburos alifáticos y el nitrógeno ^[18].

El efecto de separación no es absoluto y, por lo tanto, siempre habrá pérdidas de hidrocarburos en la corriente de gas ácido. Otra característica de los sistemas de membrana es que son esencialmente modulares.

- **Adsorción con sólidos o líquidos no regenerables**

Estos compuestos no regenerables empleados en la remoción de gases ácidos del gas natural son denominados sorbentes y en la mayoría de los casos convierten el H₂S en componentes azufrados más fáciles de manejar y más seguros de disponer. Se emplean cuando las concentraciones de H₂S son menores a 100 ppmv y para el tratamiento de corrientes de gas de bajo volumen (de 40 a 125 MMPCND). Los sorbentes pueden ser líquidos o sólidos ^[4].

- **Sorbentes líquidos**

Poseen como fase activa aminas no regenerables, nitritos, triazinas y otros componentes. Se emplean para volúmenes de gas inferiores a 60 MMPCND. En caso que el sorbente líquido posea triazina (C₃H₆R₃N₃) 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 ión hidrógeno proveniente de la molécula de H₂S ^[3,12].

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 fase activa se vaya saturando de azufre, disminuyendo el contenido de H₂S presente en el medio ^[12].

En campo, los sorbentes líquidos se aplican en diversos métodos, siendo los más usados los siguientes ^[6]:

- Aplicaciones en torres contactoras: consiste en colocar una carga del sorbente líquido en torres, el cual remueve el H₂S contenido en el gas natural que fluye

a través del equipo. Una vez agotado el sorbente, es decir, ya perdida su capacidad de remoción de gases ácidos, éste debe ser reemplazado por otra carga de sorbente.

- Inyección continua y directa en la tubería: consiste en la aplicación del sorbente directamente en la línea de gas natural, el cual se mezcla con la corriente reaccionando con los gases ácidos y de esta forma se logra la remoción. En esta práctica se emplea una bomba de inyección, un medio de introducción de dicho sorbente dentro de la tubería y un equipo de separación aguas abajo para eliminar el exceso de sorbente y de productos de reacción.

- **Sorbentes sólidos**

Estos sorbentes están formados por óxidos metálicos, tales como el óxido de hierro, zinc, calcio o magnesio, los cuales muestran una selectividad por el H_2S presente en gas natural. Generalmente, se encuentran 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 H_2S y son empleados en volúmenes de gas inferiores a 125 MMPCND ^[12].

Los sorbentes sólidos basados en óxidos de hierro y óxidos de zinc, son los más usados en la industria petrolera ^[10]. A pesar de que el óxido de zinc tiene mayor capacidad de adsorción, el óxido de hierro es más utilizado, ya que representa una opción atractiva desde el punto de vista económico.

En la remoción de H_2S con sorbentes sólidos, primero ocurre un fenómeno de adsorción, donde las partículas gaseosas quedan retenidas en la superficie del sólido y posteriormente, se da la reacción química entre el sorbente y el gas ácido ^[19].

Proceso de adsorción

El fenómeno de adsorción consiste en la acumulación de átomos, iones o moléculas sobre la superficie sólida de un material. La sustancia que se adsorbe es el adsorbato y el material sobre el cual lo hace es el adsorbente, el proceso inverso se denomina desorción.

Las operaciones de adsorción aprovechan la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas se concentren en la superficie de los mismos. De esta forma, pueden separarse unos de otros los componentes de soluciones gaseosas o líquidas ^[20].

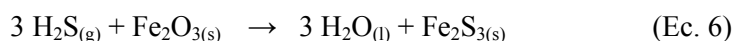
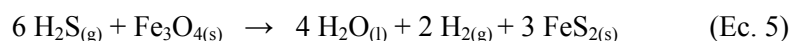
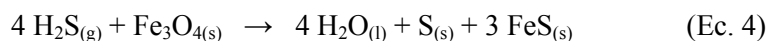
En el momento que los sorbentes sólidos entran en contacto con la corriente de gas natural, el H₂S contenido en el mismo se adhiere a la superficie del sólido dando lugar a una reacción química entre el sólido y el gas ácido. Una forma de cuantificar este proceso es mediante pruebas de capacidad de adsorción, cuyos resultados son reportados como masa de gas ácido adsorbido por unidad de masa o volumen del sorbente evaluado.

Tipos de adsorción

- Adsorción física o fisisorción: es el resultado de la interacción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida, mediante fuerzas de Van der Waals. Es fenómeno fácilmente reversible ^[4,20].
- Adsorción química o quimisorción: es el resultado de una interacción química entre el sólido y la sustancia adsorbida, lo que implica un cambio sustancial

en la densidad electrónica entre el sustrato y el adsorbato. La naturaleza de este enlace puede ser intermedia entre iónico y covalente ^[4,20].

En el caso de un sorbente con base en óxidos de hierro, las reacciones químicas que ocurren con el H₂S tienen la forma de las ecuaciones expuestas a continuación ^[19]:



Seguidamente, se presenta una breve descripción mineralógica de los óxidos y sulfuros de hierro involucrados en las reacciones químicas entre el H₂S y dichos óxidos ^[21].

- Magnetita (Fe₃O₄): 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.
- Maghemita (γ-Fe₂O₃): 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 (α-FeOOH) en presencia de materia orgánica, por la oxidación de la magnetita y por la deshidroxilación de la lepidocrocita (γ-FeOOH). Su color es rojo a café.

- 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.
- Disulfuro de hierro (FeS_2): este compuesto puede presentarse bajo dos fases: pirita y marcasita. La pirita es el sulfuro más corriente y extendido en la Tierra. Se puede alterar 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 $687\text{ }^\circ\text{C}$.

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 $157\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $227\text{ }^\circ\text{C}$.

- Sulfuro ferroso (FeS): este compuesto 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 $137\text{ }^\circ\text{C}$.
- Sulfuro férrico (Fe_2S_3): este compuesto puede presentarse de dos formas: amorfa y cristalina. La forma cristalina es amarillo verdosa y tiene una estructura tipo espinel. Se descompone entre 77 y $177\text{ }^\circ\text{C}$.

Proceso de difusión

La difusión es un proceso físico irreversible, en el que partículas materiales se introducen en un medio que inicialmente estaba ausente de ellas, aumentando la entropía del sistema conjunto formado por las partículas difundidas (soluto) y el medio donde se difunden (disolvente).

Mecanismos de difusión

Los mecanismos de difusión en sólidos se dividen en dos grandes campos: la difusión de líquidos y gases en los poros de un sólido y la auto-difusión (difusión de átomos de la misma especie) de los constituyentes de los sólidos por movimiento atómico, la fuerza motriz de ambos deriva en la diferencia de potencial químico o gradiente de concentración molar que poseen los compuestos que difunden ^[20].

La difusión en los poros se puede llevar a cabo por medio de diferentes mecanismos, algunos de ellos se describen a continuación ^[3,20]:

- Difusión de Fick: si los poros son grandes y el gas relativamente denso, la transferencia de masa se llevará a cabo por medio de la difusión de Fick, la cual plantea que la densidad de corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración.

- Difusión de Knudsen: ocurre cuando el tamaño de los poros es del orden de la trayectoria media libre de la molécula en difusión; es decir si el radio del poro es muy pequeño, las colisiones ocurrirán principalmente entre las moléculas

del gas y las paredes del poro y no entre las propias moléculas. La difusividad de Knudsen depende de la velocidad molecular y del radio del poro.

- Difusión superficial: ésta tiene lugar cuando las moléculas que se han absorbido son transportadas a lo largo de la superficie como resultado de un gradiente bidimensional de concentración superficial. En la difusión superficial las moléculas una vez adsorbidas pueden transportarse por desorción en el espacio poroso o por migración a un punto adyacente en la superficie.

Del mismo modo, existen varios mecanismos de autodifusión, por los cuales se difunden los átomos ^[20]:

- Difusión por vacantes: que implica la sustitución de átomos, un átomo deja su lugar en la red para ocupar una vacante cercana (creando un nuevo sitio vacío en su posición original en la red). Se presenta un reflujo de átomos y vacantes.
- Difusión intersticial: un átomo se mueve de un intersticio a otro. Este mecanismo no requiere de vacantes para llevarse a cabo. En ocasiones un átomo sustitucional deja su lugar en la red normal y se traslada a un intersticio muy reducido.
- Difusión intersticial desajustada: es poco común, debido a que el átomo no se ajusta o acomoda fácilmente en el intersticio, que es más pequeño.
- Intercambio simple: puede darse el intercambio simple entre átomos o por medio del mecanismo cíclico.

Los pasos que posiblemente controlan la velocidad de reacción global y difusión del sistema gas-sólido son los siguientes ^[17,20]:

1. Difusión del reactante gaseoso hacia la superficie del sólido.
2. Penetración y difusión de los gases a través de los poros intraparticulares.
3. Reacción en la interfase sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el sorbente fresco.
4. Difusión del gas desde la superficie hacia el seno del fluido.

Modelos propuestos para la interacción gas - sólido

La interacción gas-sólido ha sido estudiada durante años por algunos investigadores, quienes han desarrollado diversas teorías respecto del principio de interacción, entre las cuales se mencionan a continuación ^[20,22]:

Modelo del poro

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.

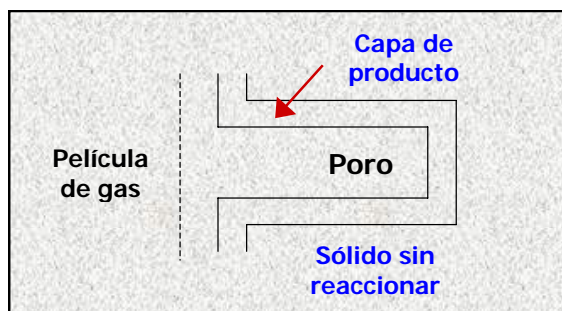


Figura 1. Modelo del poro para la interacción gas – sólido

Modelo del Grano

Propuesto por Szekely y Evans (1970). Considera que cada partícula del sólido está conformada por pequeños granos esféricos de material no poroso. Los intersticios entre los granos, 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 “núcleo sin reaccionar”, propuesto por Levenspiel (1972) [22], en el cual el sólido se consume desde la superficie hacia su interior, quedando el núcleo sin reaccionar (Figura 2), siendo variable la difusividad efectiva del gas con la conversión.

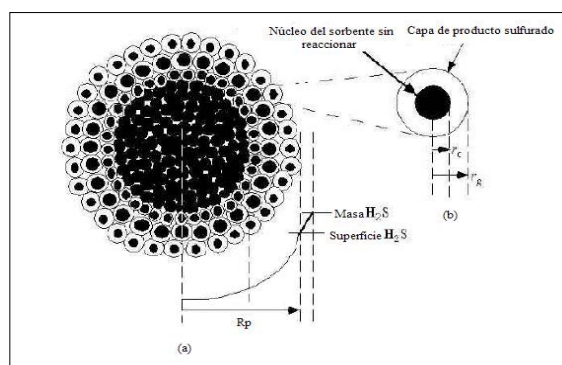


Figura 2. Modelo de interacción gas - sólido del núcleo sin reaccionar

Modelo del Grano-Micrograno

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 “núcleo sin reaccionar”. 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.

Modelo de Conversión Progresiva

Desarrollado por Levenspiel (1975). 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 “núcleo sin reaccionar” o por un modelo de conversión uniforme.

Aplicación de sorbentes sólidos en campo

En el proceso de contacto de un sorbente sólido con el gas, a nivel de campo se emplea generalmente el arreglo mostrado en la Figura 3.

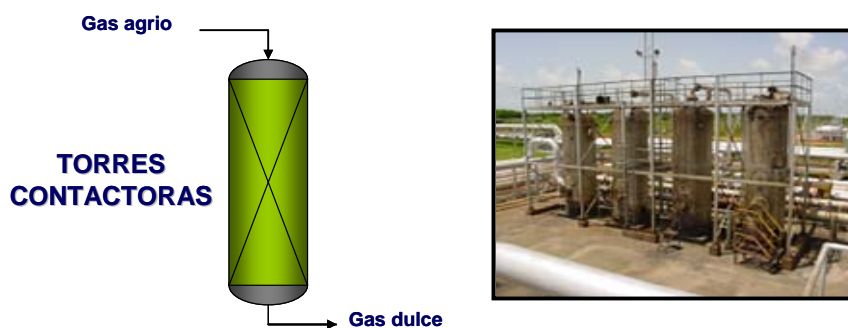


Figura 3. Aplicación de sorbentes sólidos de H_2S en campo

La aplicación en batch de sorbentes sólidos en torres contactoras consiste en colocar un lecho fijo de sorbente a través del cual fluye continuamente el gas agrio. En esta disposición, el gas circula en forma descendente dentro del reactor, ya que se ha demostrado experimentalmente que este arreglo permite minimizar las canalizaciones en el lecho que, generalmente, disminuyen la eficiencia del proceso de endulzamiento del gas natural.

El proceso de endulzamiento del gas natural mediante lechos sólidos puede ser usado después de la separación gas-líquido y antes del proceso de deshidratación. En los sistemas de sorbentes sólidos se tiene que el gas de alimentación entra primero a un separador, para remover los líquidos, seguido de 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 sorbente se dispondrá en varios lechos separados por un material inerte como cerámica o fibra de vidrio ^[4].

A continuación, se presenta (Figura 4) un esquema con el cual se pretende explicar el comportamiento de los lechos fijos, en el proceso de adsorción con sorbentes sólidos de H_2S .

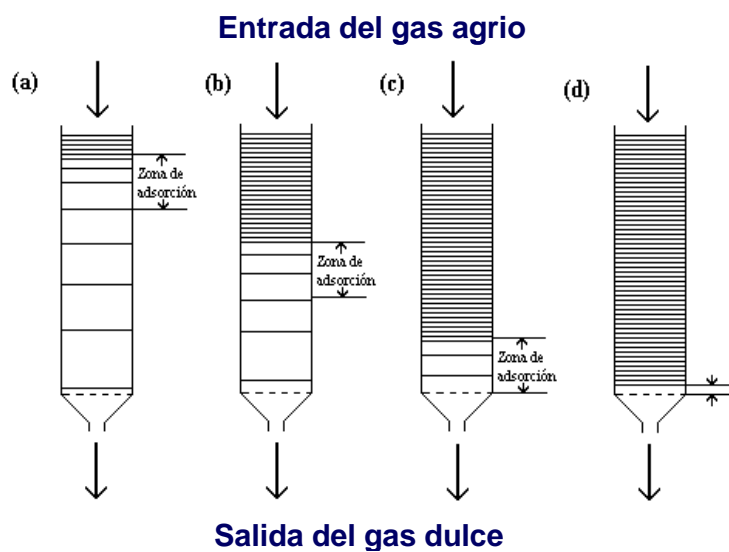


Figura 4. Comportamiento de los lechos fijos en procesos de adsorción con sorbentes sólidos de H_2S

Para entender la figura supóngase el caso de un gas que contiene un soluto (H_2S) en concentración C_0 . El fluido comienza a pasar continuamente a través del lecho (formado por sorbentes sólido de H_2S), el cual se encuentra completamente libre de H_2S , al entrar en contacto el gas ácido y el sorbente, comienza rápidamente el fenómeno de adsorción de forma tal que la mayor parte del H_2S es removida por las capas superiores del lecho, tal como se puede apreciar en la Figura 4 (a), obteniendo al final un fluido prácticamente libre de H_2S ^[4,13].

Después de saturadas esas capas superiores, la zona de adsorción se desplaza en el lecho como se puede apreciar en la Figura 4 (b), (c) y (d), de forma tal que el aumento en la concentración de H_2S se va desplazando hasta saturar el lecho y llegar al “punto de ruptura.” El cual muestra la saturación total del lecho, posterior a la cual el gas sale de la torre contactora fuera de especificación.

Finalmente, al llegar la zona de adsorción al fondo del lecho, la concentración de H_2S en el efluente aumenta con mayor rapidez, alcanzando básicamente una

concentración final de H_2S aproximadamente igual a la concentración del gas a la entrada del lecho (C_0).

Al momento de observar que el lecho incrementa su concentración H_2S a la salida (punto de ruptura), se debe realizar un cambio de carga, es decir, se debe cambiar el sorbente gastado por sorbente fresco ^[23]. Es por ello que a nivel industrial se trabaja con una serie de reactores colocados en paralelo, de forma tal que si en alguno de los reactores se está realizando cambio de carga, el resto continúe operando y de esta manera garantizar la continuidad del proceso ^[4].

El esquema del proceso de adsorción de H_2S con sorbentes sólidos, dispuestos en reactores de lecho fijo continuo, se presenta en la Figura 5.

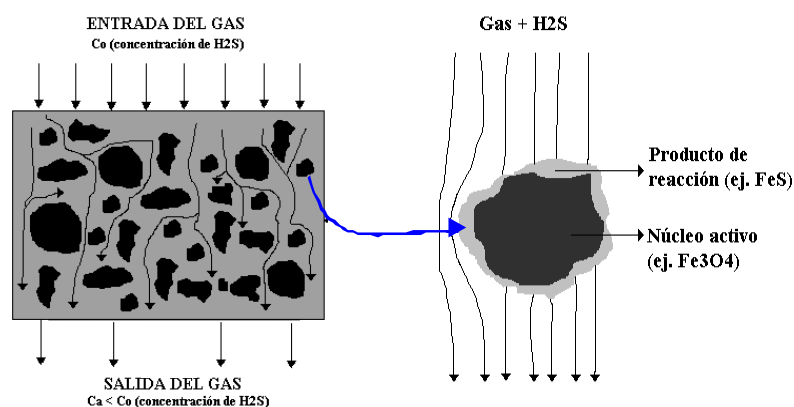


Figura 5. Esquema del proceso de adsorción de H_2S con sorbentes sólidos en reactores de lecho fijo

Puede observarse que a medida que el gas de entrada fluye por el reactor, este va reaccionando a su paso con el sorbente sólido. Para el caso específico de sorbentes sólidos a base de óxido de hierro, éste reacciona con el H_2S para dar lugar a la formación de sulfuros de hierro, en la superficie del sólido, manteniendo el núcleo activo intacto ^[17], con lo cual se estaría disminuyendo la concentración de H_2S a la salida del reactor.

Se recomienda que la corriente de gas esté saturada en agua, ya que la remoción de H_2S es superior en estos casos en comparación con la remoción obtenida en corrientes no saturadas, por lo cual los distribuidores de sorbentes sólidos comerciales sugieren ubicar una bomba antes de la entrada de la torre para saturar con agua la corriente de gas, en caso de ser una corriente no saturada.

Estos elementos parecieran indicar que el costo de aplicación de la tecnología únicamente implica el costo de la bomba (de ser necesario) más las torres, cuyo número dependerá de la cantidad de sulfuro de hidrógeno a remover. Sin embargo, en los costos también debe incluirse los costos de operación (costo del sorbente, labores de operación y mantenimiento, costos asociados a la recarga del lecho), y costo anual del tratamiento, entre otras cosas.

Factores que influyen en la remoción de H_2S empleando sorbentes sólidos

La remoción de H_2S del gas natural en operación por lechos sólidos empleando sorbente sólidos se encuentra influenciada por los siguientes factores ^[19]:

- El contenido de H_2O : sorbentes 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.
- El contenido de CO_2 : la presencia de CO_2 en el gas a tratar influye en la remoción de H_2S , ya que existe una competencia de interacciones del CO_2 y del H_2S , si el sorbente presenta afinidad por ambos compuestos.

- Temperatura: bajas temperaturas disminuyen la velocidad de la reacción de remoción de H_2S , afectando la eficiencia del sistema.
- Presión: la remoción se dificulta a bajas presiones, ya que disminuye la presión parcial de H_2S para una concentración dada, proporcionando un decrecimiento en la solubilidad del gas ácido en el agua que se encuentra sobre la superficie del sorbente.
- Variaciones en la velocidad de flujo: la remoción de H_2S disminuye cuando la velocidad del gas es reducida, ya que existe una menor turbulencia y, por lo tanto, desmejora la transferencia de masa.

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 parte 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 ($350^{\circ}C - 550^{\circ}C$) y que tengan resistencia al desgaste. Como resultado de este estudio se obtuvieron las siguientes conclusiones ^[16,20]:

- ✓ Intercambio simple: puede darse el intercambio simple entre átomos o por medio del mecanismo cíclico.
- ✓ 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 H₂S por debajo de la concentración de equilibrio. Sin embargo, este equilibrio aparenta ser independiente de la cantidad de humedad.
- ✓ La remoción de H₂S 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 por la cinética de Arrhenius, donde la reactividad disminuye con el descenso de la temperatura.
- ✓ Partículas del sorbente de menor tamaño remueven mayor cantidad de H₂S 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 H₂S en el equilibrio.
- ✓ La transferencia de masa de H₂S en los poros del sorbente aparenta ser el paso limitante de la adsorción de H₂S por el lecho sólido a la temperatura estudiada (350°C).
- ✓ La velocidad de reacción depende de la masa del sorbente, teniéndose la siguiente cinética:

$$-r_A = k_A \cdot C_A^\alpha \cdot M_S^\beta \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde:

$-r_A$: Velocidad de reacción del 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·(α+β-1)}/(mol^(α-1)·g^(β)·s)).

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

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

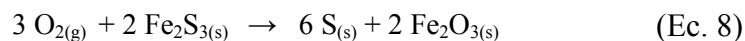
Reuso y disposición final de los sorbentes sólidos

Una vez gastado el sorbente 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 ^[24], siendo las siguientes:

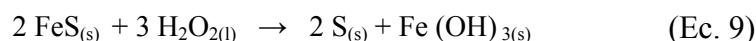
- Invertir la dirección del flujo de gas en el lecho durante la operación, con la finalidad de aprovechar al máximo las zonas inferiores del lecho sin reaccionar en la torre. Para ello se requiere, en primera instancia, la evaluación de la capacidad residual de adsorción de H₂S a escala de laboratorio.
- 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.
- 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 algunos procesos de regeneración de adsorbentes en la industria, suele emplearse circulaciones de aire caliente con el objeto de desorber el compuesto retenido. El

oxígeno contenido en el aire reacciona con los sulfuros de hierro, formándose azufre elemental y óxidos de hierro (Ecuación 8).



Otra alternativa de regeneración, es el lavado de los sorbentes sólidos gastados con peróxido de hidrógeno (H_2O_2), transformando los sulfuros de hierro en azufre elemental mediante la reacción de Fenton (Ecuación 9) ^[25].



Proceso de peletización

Las pellas son aglomerados de mineral de hierro que se obtienen por acción de rotación del mineral finamente molido al cual se le adicionan aglomerantes y una determinada cantidad de agua. El proceso de formación de las pellas se conoce como peletización.

El proceso de producción de pellas se efectúa en dos etapas, la preparación del material y la peletización, esta última se lleva a cabo en distintos equipos industriales tales como: el tambor peletizador, el disco peletizador y el cono peletizador. Las pellas recién formadas en son conocidas como pellas vírgenes ^[26].

A continuación se describen brevemente las características y variables del proceso de peletización.

Preparación del material

La materia prima utilizadas para la elaboración de las pellas es: el mineral de hierro, los aglomerantes y/o aditivos. Para la producción de pellas de calidad, es esencial obtener pellas vírgenes de adecuada resistencia y porosidad. Las propiedades de estas pellas están gobernadas por los siguientes parámetros^[27]:

- Fineza del mineral: se ha demostrado experimentalmente que la alimentación óptima en el proceso de peletización debe poseer una granulometría inferior a 75 micrones (200 mesh). A medida que el tamaño de partícula de las pellas disminuye, la resistencia mecánica de las pellas se ve favorecida, ya que partículas más pequeñas producen mejor contacto entre ellas durante la peletización.

Para alcanzar la fineza requerida es necesario realizar la molienda del mineral. Tradicionalmente, ésta se lleva a cabo en molinos de bolas. Este factor es uno de los aspectos más importantes durante la preparación de la materia prima.

- Humedad: la cantidad de humedad para la obtención de una pella verde de buena calidad es crítica y en las plantas industriales de peletización es de primordial importancia su control. La fuerza de enlace para la formación de pellas vírgenes se debe principalmente a la tensión superficial del agua. El crecimiento de las pellas es sumamente susceptible al contenido de agua del sólido, existiendo un rango de humedad fuera del cual no se puede peletizar, ya sea por exceso o defecto de agua.
- Aglomerantes y/o aditivos: estos se añaden para brindarles propiedades mecánicas a las pellas vírgenes y también en su comportamiento en el proceso de endurecimiento. Los mismos ayudan con su área superficial a mejorar la

resistencia de las pellas vírgenes, disminuir las fisuras por choque térmico y aumentar la resistencia de las pellas una vez calcinadas.

Para obtener pellas de composición homogénea, es necesario que exista un íntimo mezclado entre el mineral de hierro y los aglomerantes y/o aditivos, previo a la etapa de peletización. Tradicionalmente, durante la homogenización, la mezcla es prehumedecida con un contenido de humedad de aproximadamente el 8 % en relación a su peso ^[26].

Producción de pellas vírgenes

La mezcla previamente preparada se lleva a los discos peletizadores, que constan esencialmente de un disco con un borde en la periferia, el cual está inclinado y tiene facilidades para rotar. Es aquí donde se forman las pellas vírgenes, debido al efecto de rodamiento provocado por el movimiento circular sobre una superficie inclinada. Posee además facilidades para la adición de material y agua, también tiene raspadores y deflectores para cambiar la velocidad del disco y producir el efecto dosificador.

Los factores que gobiernan la operación del disco son de dos tipos, mecánicos y de procesos. Los factores mecánicos que gobiernan la operación del disco son ^[26,27]:

- **Inclinación del disco:** el rango de trabajo se encuentra entre 44 y 55°, pero la mayoría trabaja entre 45 y 47°. La conducta de este parámetro es que a mayor inclinación, las pellas crecen menos pues el tiempo de retención es menor.
- **Velocidad de rotación:** los discos de tamaño industrial operan en un rango de 4 a 7 revoluciones por minuto (rpm). Este parámetro tiene una conducta de carácter opuesto al anterior con respecto al tiempo de retención de las pellas

en el disco, ya que a mayor velocidad, mayor es el tiempo de retención. Esta variable está enteramente ligada a la inclinación, pues a mayor inclinación se debe trabajar a mayor velocidad.

- **Altura de borde:** cuando la altura es mayor, el tiempo de retención de las pellas en el disco se incrementa, ocasionando un aumento en el tamaño de las mismas.
- **Área de alimentación:** es el factor de mayor influencia sobre el tamaño de las pellas, se encuentra situado opuesto al sitio de descarga de las pellas formadas. La alimentación se hace en el área de formación del núcleo; si se hiciese en un sitio donde las pellas tienen un nivel avanzado de crecimiento provocaría un aumento en el tamaño de las pellas. Un aumento de la alimentación en el disco significa menor tiempo de retención con la consiguiente reducción de tamaño.
- **Adición de agua:** se hace a fin de aumentar la velocidad de formación de las pellas. Idealmente toda el agua debe ser adicionada en el proceso de mezclado; pero se necesita el agua para iniciar el proceso de formación de pellas. Ésta se adiciona de forma atomizada en el lugar donde se agrega la carga al disco. Una adición excesiva de agua formaría una pella con demasiada plasticidad y humedad, por lo tanto con gran tendencia a la decrepitación durante el proceso de secado de las mismas.

Entre los factores de proceso se encuentran: el grado de fineza del material, el flujo de alimentación, el contenido de humedad y la mineralogía.

La operación del disco peletizador es relativamente simple y se caracteriza por la formación de un patrón de flujo que clasifica a las partículas en tres clases: finos de

entrada (materia prima que entra al disco), aglomerados primarios (núcleos) y las pellas finales. Las pellas se forman dentro del disco debido a la rotación e inclinación del mismo y a la homogeneización de la mezcla. El material se alimenta a la unidad constantemente y de forma controlada y el agua es adicionada en forma de spray sobre el material mientras la unidad está rotando. Las gotas del líquido colectan varias partículas y la rotación impacta y aumenta la densidad del núcleo o semilla formada. Esta densificación hace que el líquido se distribuya preferencialmente sobre la superficie de los núcleos donde colecta más partículas, hasta obtener la pella virgen que abandona el disco peletizador cuando alcanza el tamaño deseado ^[26].

Propiedades de las pellas vírgenes

En una planta industrial, las pellas vírgenes son sometidas a esfuerzos cuando son transportadas, por este motivo, deben tener unas propiedades óptimas en lo referente a calidad física, para que puedan resistir las caídas durante su recorrido hasta la unidad de calcinación y la compresión que sufren al ser colocadas en ella. Los ensayos de calidad más comunes son ^[26,28]:

- Resistencia a la compresión: las pellas deben poseer una resistencia a la compresión entre 1 y 2 Kg/pella, esto para que puedan soportar el peso de otras sobre ellas.

- Resistencia a la caída: esta prueba se lleva a cabo para simular la caída que sufren las pellas en los choques cuando son transferidas de una correa transportadora a otra. La misma consiste en dejar caer las pellas desde una altura de 45 cm sobre una placa de acero y ver cuanto resiste hasta romperse. El valor mínimo requerido es de 4 caídas.

- **Tamaño:** las pellas vírgenes deben tener un diámetro entre 9 y 16 mm. Industrialmente, se espera por lo menos el 80 - 85 % de las pellas vírgenes tengan el tamaño requerido.
- **Porosidad:** En la etapa de calcinación es necesario que el oxígeno requerido para oxidar la magnetita (cuando se peletizan concentrados de magnetita) pase a través de la pella seca. Los valores típicos entre los que se encuentra esta porosidad deben estar en el orden de 16 a 25 %.

A continuación, se presentan algunas características y propiedades del almidón de maíz y la vermiculita, ya que estos compuestos fueron los empleados en este Trabajo Especial de Grado como aglomerantes en la preparación de los aglomerados de mineral de hierro (pellas).

El almidón de maíz

Desde el punto de vista químico el almidón es un hidrato de carbono complejo, $(C_6H_{10}O_5)_x$, inodoro e insípido, en forma de grano o polvo, abundante en las semillas de los cereales y en los bulbos y tubérculos. Es un polisacárido que resulta de la unión de varias moléculas de glucosa que forman cadenas largas, donde también pueden aparecer otros constituyentes en cantidades mínimas ^[29].

Esta sustancia se obtiene exclusivamente de los vegetales, que lo sintetizan a partir del dióxido de carbono (CO_2) que toman de la atmósfera y del agua que toman del suelo. En el proceso se absorbe la energía del sol y se almacena en forma de glucosa, cuyas moléculas se unen para formar largas cadenas de almidón, que pueden llegar a tener hasta 2000 ó 3000 unidades de glucosa ^[30].

El almidón comercial es un polvo fino de color blanco el cual es muy utilizado en la industria como aditivo para algunos alimentos. Tiene múltiples aplicaciones que lo hacen atractivo para su uso como aglomerante orgánico, tales como: adhesivo, ligante, gelificante, aglutinante, etc ^[31].

La vermiculita

La vermiculita es un mineral formado por silicatos de hierro o magnesio, del grupo de las micas. Su forma natural es la de una mica de color pardo y de estructura laminar, la cual contiene agua interlaminada. Su característica principal es que al ser calentada a una temperatura determinada, su capacidad de expansión o exfoliación aumenta de ocho a veinte veces su volumen original ^[32].

Dentro de las propiedades más importantes de la vermiculita para su uso como aglomerante, se encuentran la ligereza debido a que sus densidades aparentes oscilan entre 60 y 140 Kg/m³, según su granulometría. Su punto de fusión que es de 1370 °C y su temperatura de reblandecimiento (temperatura a la cual comienza a deformarse un material con propiedades plásticas) es de 1250 °C ^[32].

Es un mineral incombustible y químicamente muy estable a altas temperaturas lo que lo convierte en un material idóneo para la protección contra el fuego. Por su inalterabilidad, la vermiculita es insensible a los agentes atmosféricos y al paso del tiempo, es estable, químicamente neutra (pH = 7,2) e inerte, no es higroscópica y no produce ninguna acción sobre el hierro o el acero ^[33].

Su fórmula química es: $(Mg,Ca)_{0,7}(Mg,Fe,Al)_6,0[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_4 \cdot 8H_2O$. En la Tabla 4 se muestra la composición química de la vermiculita ^[34].

Tabla 4. Composición química típica de la vermiculita

COMPUESTO	PROPORCIÓN [% en peso]
SiO ₂	38 - 46
Al ₂ O ₃	10 - 17
MgO	12 - 35
Fe ₂ O ₃	6 - 17
K ₂ O	1 - 6
CaO	1 - 2
TiO ₂	1 - 3
Na ₂ O	< 0,5
P ₂ O ₅	< 0,5
Otros	< 0,2

Antecedente de la investigación

En Venezuela se dispone de grandes reservas de mineral de hierro, lo cual, aunado a la creciente demanda de sorbentes sólidos para la remoción de H₂S, el incremento de los volúmenes de gas natural, las nuevas exigencias en la calidad del gas para mercado interno y las regulaciones ambientales, impulsaron a PDVSA Intevep a dedicar esfuerzos tecnológicos con el fin de desarrollar un sorbente sólido para remoción de gases ácidos, contemplándose utilizar como materia prima mineral de hierro nacional procedente de yacimientos en el Estado Bolívar ^[7].

En una primera fase, a fin de estudiar las alternativas existentes, se evaluaron a escala de laboratorio distintos minerales de hierro para probar sus potencialidades como adsorbentes de H₂S. De estos ensayos se obtuvo que la limonita calcinada y reducida

presentó la mayor capacidad de adsorción de H_2S , lo cual permitió dar origen a una nueva alternativa tecnológica, denominada INTSORB[®].

Posteriormente, se realizaron pruebas a escala piloto (13 Kg) y comercial (14000 Kg) con el sólido INTSORB[®], utilizando gas de producción a condiciones de presión y temperatura representativas de las unidades de endulzamiento empleadas en campo. En esta oportunidad el sólido presentó una capacidad de adsorción (0,12 lb de H_2S / lb de sorbente) competitiva con la del producto de naturaleza foránea. Sin embargo, se presentaron inconvenientes tanto en la cadena de manufactura como dentro de los lechos, debido a alta formación de finos y baja resistencia mecánica que incrementó la caída de presión en los reactores durante la evaluación ^[7].

En base a estos resultados, se visualizó la necesidad de evaluar nuevas rutas para la obtención de un sorbente sólido con alta capacidad de adsorción de H_2S y resistencia mecánica.

En una segunda fase de este desarrollo, se identificaron sólidos (finos y pellas) provenientes de plantas procesadoras de mineral de hierro, los cuales presentaban diferentes características (tamaño, forma, textura y dureza, entre otros) y altas potencialidades para capturar gases ácidos ^[9].

Los sólidos fueron evaluados a escala de laboratorio, mediante pruebas de capacidad de adsorción para determinar su reactividad ante la presencia de H_2S y determinación de propiedades físicas importantes, tales como área superficial y volumen de poro, lo cual permitió identificar a las pellas vírgenes (denominadas CVG - 109), como el sólido que posee la mayor potencialidad para ser usado como materia prima para la elaboración de sorbentes de gases ácidos. Dichas pellas están constituidas por mineral

de hierro boleado con aditivos y/o aglomerantes. La capacidad de adsorción de H_2S obtenida por estas pellas fue de 0,20 lb H_2S / lb sorbente ^[9, 35].

Posteriormente, se evaluó el comportamiento de las pellas vírgenes a diferentes temperaturas de calcinación y bajo distintas atmósferas de ensayo. Durante este estudio se encontró que a la temperatura de 500 °C (pella identificada como CVG-109C) la capacidad de adsorción de H_2S alcanzó un máximo (0,28 lb H_2S / lb sorbente). También fue posible observar agrietamiento y fractura de las pellas producto de la reacción con el H_2S , como se ilustra en la Figura 6 ^[36].

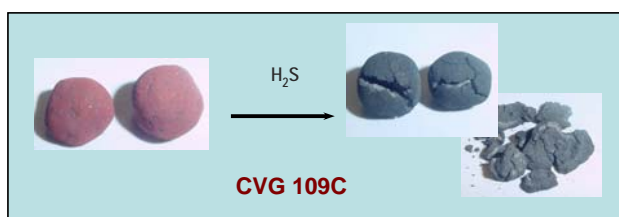


Figura 6. Estado final observado en las pellas CVG-109C luego de la reacción con H_2S

Adicionalmente, a las pellas CVG-109 se le practicaron pruebas de fragilidad (resistencia de lecho), para lo cual se encontró baja resistencia a las distintas fuerzas a las que fueron sometidas y alta formación de finos. Un tratamiento posterior a estas pellas con hidrógeno (H_2), no mejoró su resistencia de lecho, ni afectó su capacidad de captura de H_2S ^[36].

En aras de mejorar la calidad final de las pellas, se propuso la preparación y evaluación de pellas empleando diferentes aglomerantes, seleccionados a partir del principio que exista disponibilidad en el país y además que posean características plastificantes que permitan obtener un sólido con el mejor compromiso entre la reactividad con el H_2S y la resistencia mecánica.

CAPÍTULO III

MÉTODO EXPERIMENTAL

Las pellas evaluadas se obtuvieron por medio de la aglomeración de mineral de hierro, con dos tipos de aglomerantes: uno inorgánico (vermiculita) y otro orgánico (el almidón de maíz), añadidos en diferentes proporciones y calcinadas a distintas temperaturas. La preparación de las pellas se llevó a cabo en dos lotes, las primeras se elaboraron de forma manual y las segundas se realizaron bajo condiciones controladas empleando un disco peletizador.

Una vez obtenidas las diferentes pellas, se les evaluó su reactividad ante la presencia del sulfuro de hidrógeno (H_2S), mediante la determinación de su capacidad de adsorción, a escala de laboratorio en condiciones estáticas, con el propósito de estudiar el efecto de las condiciones de preparación de las mismas (variaciones en la concentración del aglomerante y/o la temperatura de calcinación) tanto en la resistencia mecánica como en la capacidad de adsorción de H_2S , ya que éstas son características determinantes en el desarrollo de un sorbente sólido con potencialidades para la remoción del H_2S contenido en el gas natural.

Adicionalmente, se realizó la caracterización física y química de las distintas pellas, antes y después de reaccionar con el H_2S .

En esta sección se presenta una descripción de los equipos empleados, así como la metodología experimental desarrollada para el cumplimiento de los objetivos propuestos en este Trabajo Especial de Grado.

Descripción de los equipos

- **Equipo para la molienda de la materia prima empleada en la preparación de las pellas**

El equipo utilizado para la molienda del mineral de hierro consiste en un molino de acción planetaria, marca RESH, modelo PM4, con cuerpos moledores de carburo de tungsteno (WC) de 10, 20 y 30 mm de diámetro, el cual tiene un rango de velocidad de rotación entre 50 y 200 rpm; mientras que para la molienda de la vermiculita se empleó un molino de bolas con jarra de cerámica, marca U.S Stoneware, modelo 07430, y cuerpos moledores de alúmina (Al_2O_3) de 2,08 y 7,61 cm^3 .

- **Equipo empleado para la preparación de las pellas a condiciones controladas**

La elaboración de las pellas se llevó a cabo en un disco peletizador, de 30,5 cm de diámetro, el cual consiste en un disco inclinado con un borde en la periferia (Figura 7). Además, posee facilidades para la adición de material pulverizado (mineral de hierro, aglomerantes y/o aditivos) y agua, así como raspadores y deflectores para cambiar la velocidad del disco y producir el efecto dosificador.



Figura 7. Disco peletizador

- **Equipo para la calcinación de las pellas**

La calcinación de las pellas se realizó en una mufla (Figura 8), la cual cuenta con un panel de control que permite fijar: (a) la temperatura de calcinación deseada, (b) el tiempo de calcinación y (c) la respectiva rampa o velocidad de calentamiento, es decir, el incremento de la temperatura en el interior de la estufa por unidad de tiempo. Dicha temperatura es medida con un termopar y registrada en el panel de control. Además, cuenta con cápsulas de porcelana (crisoles) donde se colocaron las muestras a calcinar.



Figura 8. Estufa para la calcinación de las pellas

- **Equipo para determinar la capacidad de adsorción de H_2S de las pellas en condiciones estáticas**

Los ensayos de capacidad de adsorción de H_2S de las pellas se realizaron en autoclaves (Figura 9), las cuales son recipientes de acero inoxidable que permiten operar hasta 3000 psig de presión y a una temperatura máxima de 350 °C. Estos equipos se encuentran compuestos de un vaso de 100 ml, una tapa que posee una conexión de entrada y salida de gases, un manómetro, un transmisor de presión y un

termopar, estos dos últimos se encuentran acoplados a una interfaz que permite almacenar en un computador la temperatura y presión en función del tiempo, respectivamente. Adicionalmente, se cuenta con una manta de calentamiento, mordazas y anillos de seguridad para sellar las autoclaves, y un controlador de temperatura del tipo Proporcional Integral Derivativo (PID), el cual permite mantener la temperatura del sistema en el valor deseado.

La inyección del gas ácido (H_2S) se realiza mediante un sistema de mangueras acopladas a una línea de 250 psig. El equipo también cuenta con una trampa de hidróxido de sodio ($NaOH$) con la finalidad de neutralizar el gas ácido remanente que se desaloja de las autoclaves, posterior a los ensayos.

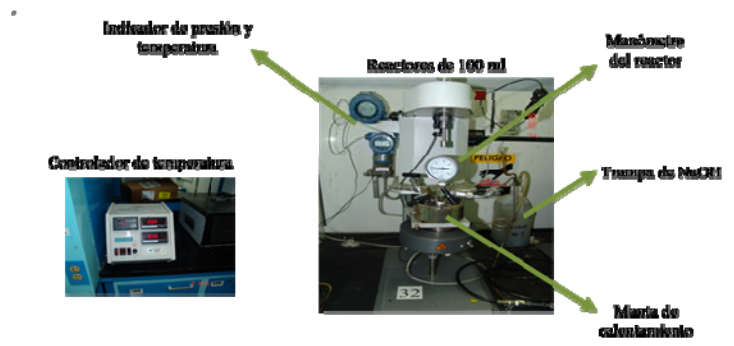


Figura 9. Montaje experimental del equipo para evaluar la reactividad de las pellas ante la presencia de H_2S en condiciones estáticas

- **Equipos para caracterización física y química**

- ✓ Área superficial: para este análisis se empleó un equipo Micromeritics, modelo Tristar II 3020, el cual utiliza el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET) para determinar el área superficial, obteniéndose medidas de hasta de $0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ [37].

- ✓ Porosidad y densidad aparente: se utilizó un equipo Micromeritics, modelo AutoPore IV, el cual utiliza el principio de Absorción Física para obtener una medición exacta y precisa de distribuciones de volumen de poros, densidad aparente y de empaquetamiento (Bulk), tortuosidades, permeabilidades, aspecto del poro, etc., el mismo puede ser utilizado para caracterizar poros de tamaños entre 0,003 μm hasta 360 μm ^[38].

- ✓ Determinación de fases minerales presentes: este análisis se realizó por Difracción de Rayos X (DRX) empleando un equipo marca Panalytical, modelo Xpertpro, el cual posee un detector X'Celerator (velocidad de adquisición de datos muy alta) y cargador de muestras automático de 15 posiciones. Éste realiza la identificación de fases cristalinas mediante comparación de los difractogramas obtenidos con la base de datos *Powder Diffraction File* ^[39].

- ✓ Análisis cualitativo de elementos: este análisis se realizó mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X, empleando un equipo marca Panalytical, modelo Petrus, a través del cual se puede identificar y determinar la concentración de metales presentes en polvos, muestras sólidas y líquidas mediante la irradiación de la muestra con radiación gamma o X. Esta técnica es capaz de medir elementos desde el berilio hasta el uranio en concentraciones cuyo orden magnitud puede variar desde partes por billón (ppb) hasta porcentajes ^[40].

- ✓ Análisis de metales: este análisis se realizó por Espectroscopía Atómica (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy, por sus siglas en inglés), empleando un equipo marca HORIBA Jobin Yvon, modelo Activa, el cual determina elementos cuantitativamente mediante la

atomización de la muestra en un plasma de argón a temperaturas de hasta 8000 K ^[41].

- ✓ Densidad real: se utilizó un equipo marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1330+, el cual consiste en un picnómetro de helio que emplea la técnica de desplazamiento de gas para determinar la densidad real del sólido. Puede medir la densidad real del sólido teniendo volúmenes desde 0,1 hasta 350 ml ^[42].
- ✓ Resistencia mecánica: este análisis se realizó mediante pruebas de caídas (para las pellas preparadas manualmente) y resistencia a la compresión (para las pellas elaboradas bajo condiciones controladas), para este último se utilizó un equipo marca AMETEK, modelo Chatillon TCD200 – MH, cuya velocidad de trabajo es de 1,0 a 25,0 pie/min y su capacidad es 200 lbf (1 kN) ^[43].
- ✓ Análisis de azufre: este análisis se realizó en un equipo marca HORIBA Jobin Yvon, modelo Activa, al igual que para la determinación de metales.

Descripción del método experimental

- **Acondicionamiento de la materia prima empleada en la preparación de las pellas**

Los materiales empleados para elaborar las pellas fueron: mineral de hierro, la vermiculita y almidón de maíz. La identificación de los mismos se presenta en la Tabla 5.

Tabla 6. Materia prima empleada en la elaboración de las pellas

COMPUESTO	IDENTIFICACIÓN
Mineral de hierro	FPF
Vermiculita	Ve
Almidón de maíz	Alm

Tanto el mineral de hierro como la vermiculita fueron llevados a molienda para la reducción del tamaño de partícula, hasta obtener una granulometría inferior a 150 micras (100 mesh), la cual se llevó a cabo de la siguiente forma:

El mineral de hierro se secó a una temperatura de 100 °C por un período de 24 horas, luego se le realizó la molienda durante 16 horas, empleando un molino de acción planetaria y finalmente, se tamizó el material utilizando una malla estandarizada de 150 micras (100 mesh). De igual forma, para reducir el tamaño de partícula de la vermiculita, ésta se sometió a secado bajo las mismas condiciones del mineral de hierro, luego se le realizó la molienda durante 30 minutos, empleando un molino de bolas y posteriormente, se tamizó empleando, igualmente, una malla de 150 micras.

El almidón de maíz utilizado en la preparación de las pellas fue uno comercial, destinado al uso doméstico para el planchado de la ropa, el cual viene pulverizado y por tanto no requirió molienda.

- **Preparación de las pellas**

La elaboración de las pellas se llevó a cabo en dos lotes, las primeras se realizaron en las instalaciones de PDVSA Intevep de forma manual, y las segundas fueron preparadas bajo condiciones controladas empleando un disco peletizador en las instalaciones del Laboratorio de Procesamiento de Minerales de la Sección de

Metalurgia Química de la Universidad Simón Bolívar (USB). El procedimiento seguido para la elaboración de las mismas se describe a continuación:

- **Elaboración de pellas de forma manual**

Inicialmente, se pesó el mineral de hierro y se le añadió una cantidad preestablecida de aglomerante (vermiculita o almidón de maíz), hasta obtener proporciones másicas aglomerante/mezcla de 0,05; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; y 15 % másico, luego se mezclaron a fin de garantizar la homogeneización. Posteriormente, se procedió a la peletización manual de la mezcla, mientras se le agregaba agua en forma de spray con un rociador. Finalmente, las diferentes pellas se introdujeron en portamuestras de plástico previamente identificados.

La finalidad de la preparación manual de pellas fue identificar las potencialidades de la vermiculita y el almidón de maíz como aglomerantes de mineral de hierro, con el propósito de obtener pellas con capacidad de adsorción de H_2S y resistencia mecánica que permitan su uso en lechos sólidos de endulzamiento de gas natural.

- **Elaboración de pellas bajo condiciones controladas**

Para la elaboración de estas pellas se emplearon los aglomerantes (vermiculita o almidón de maíz) en proporciones másicas de 2,5 y 5,0 %. Adicionalmente, se prepararon pellas utilizando mezclas de los aglomerantes en cantidades másicas iguales (2,5/2,5 y 5,0/5,0 % másico de vermiculita y almidón, respectivamente). Dicha preparación se llevó a cabo de la siguiente forma:

Inicialmente, se pesó el mineral de hierro y se le añadió una cantidad preestablecida del aglomerante o la mezcla de los mismos, hasta obtener las proporciones

previamente señaladas, luego éstos se homogeneizaron y posteriormente, se añadieron en el disco peletizador, el cual operó a un ángulo de inclinación de 45° y a una velocidad de rotación constante de 15 revoluciones por minuto (15 rpm) por cierto tiempo, durante el cual se agregó agua con un rociador. La cantidad de agua añadida fue la necesaria para formar, moldear y dar consistencia a las pellas.

Durante la aglomeración se esperó a que las pellas alcanzaran el tamaño aproximado de 1 cm de diámetro y se extrajeron del disco peletizador cuidadosamente para evitar su deformación. Finalmente, las pellas obtenidas se introdujeron en cestas de aluminio previamente identificadas y colocadas en la estufa a 80 °C aproximadamente.

- **Calcinación de las pellas**

Todas las pellas elaboradas, tanto las de forma manual como las elaboradas en el disco peletizador fueron calcinadas a distintas temperaturas empleando una estufa. Este procedimiento se llevó a cabo de la siguiente forma:

Primero, se fijó en el panel de control de la estufa la temperatura y el tiempo de calcinación, en 400, 500 ó 600 °C dependiendo del caso y 12 horas, respectivamente, así como la rampa de calentamiento, establecida en 10 °C/min. Seguidamente, las muestras a calcinar se colocaron en crisoles de porcelanas previamente identificados, se introdujeron en la estufa y se dió inicio al proceso de calcinación. Transcurrido el tiempo, se dejó enfriar la muestra dentro del equipo y, por último, las pellas calcinadas se almacenaron en un desecador con el propósito de preservarlas.

A continuación, se resume de forma gráfica (Figura 10) la metodología utilizada en la preparación de las pellas.

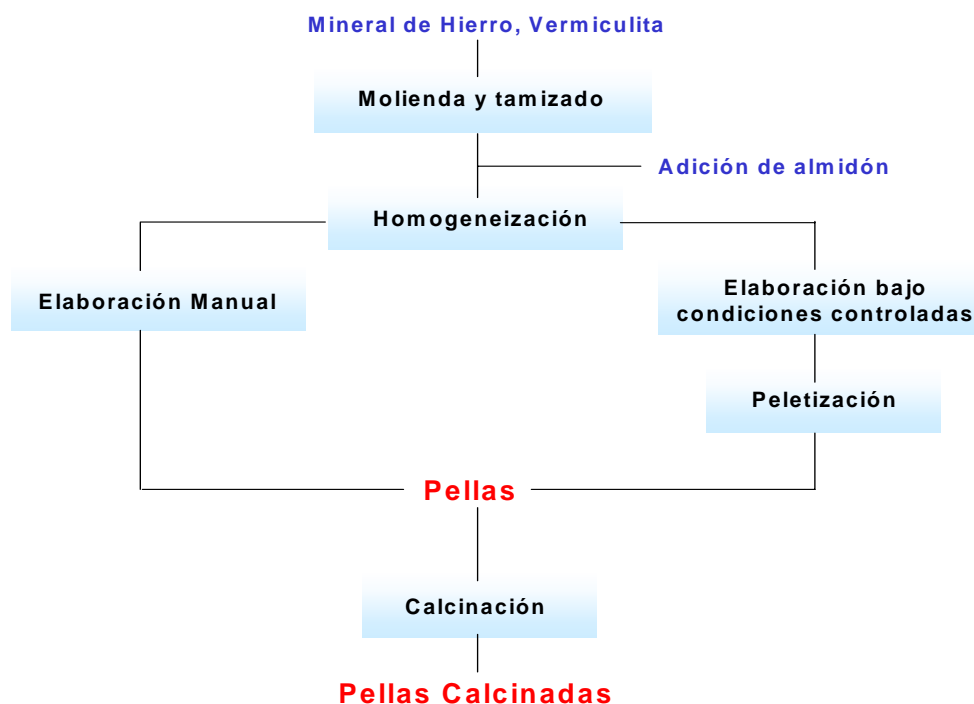


Figura 10. Esquema experimental para la obtención de las pellas

- **Evaluación de la capacidad de adsorción de H₂S condiciones estáticas de las pellas**

En primer lugar, fue pesada la muestra a evaluar empleando una balanza, luego, fue colocada dentro de una de las autoclaves de 100 ml y se procedió a cerrar dicha autoclave ajustando las mordazas y el anillo de seguridad.

Seguidamente, el sistema fue calentado hasta una temperatura de 40 °C empleando la manta de calentamiento. Esta temperatura se mantuvo constante durante todo el experimento. Luego, se inyectó nitrógeno (N₂) a las autoclaves para purgar el sistema y realizar prueba de fugas y se procedió a la inyección del gas en estudio (H₂S),

siguiendo el procedimiento descrito en el manual M-0432, 2005 ^[44] para evaluar sorbentes sólidos de gases ácidos en condiciones estáticas de PDVSA Intevep.

Mediante la ayuda de un software se registró la variación de presión dentro de la autoclave en función del tiempo durante 24 horas, o hasta que la presión del sistema se mantuvo constante en el tiempo. Luego, el equipo fue desmontado, se descargaron los gases remanentes a una trampa de NaOH para su neutralización, se extrajeron los residuos sólidos para su posterior análisis físico y/o químico, y finalmente, se realizó la limpieza y mantenimiento del reactor.

Cada una de las muestras fue evaluada por duplicado, bajo las mismas condiciones de presión y temperatura.

El cálculo de la capacidad de adsorción se basó en la caída de presión registrada a través del tiempo producto de la reacción del H₂S con la muestra evaluada, empleando las presiones iniciales y finales después de las 24 horas de evaluación y haciendo uso de la ecuación de estado para gases ideales corregida para gases reales (Ecuación 10). La capacidad de adsorción de sorbentes sólidos es reportada como la relación másica entre la cantidad de gas ácido adsorbido y la cantidad de sorbente utilizado, expresada como lb H₂S/lb sorbente ^[44].

$$CA = \frac{V}{R.T} \left(\frac{(Po + 14,7)}{Zo} - \frac{(Pf + 14,7)}{Zf} \right) \frac{M}{m_{sorb}} .d \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

CA: Capacidad de adsorción (lb H₂S/ lb sorbente sólido)

M: Peso molecular de H₂S (lb/lbmol)

m sorb: Masa del sorbente sólido utilizada (lb)

P_f: Presión parcial final de H₂S (psig)

P_o: Presión parcial inicial de H₂S (psig)

R: Constante universal de los gases (0,0821 atm^l/(mol^lK))

T: Temperatura (K)

V: Volumen de H₂S (l)

Z_o: Factor de compresibilidad inicial (adim).

Z_f: Factor de compresibilidad final (adim).

d: Factor de conversión (1,4966x10⁻⁴ atm^lbmol/(psia^lmol))

- **Caracterización física y química de las pellas**

La caracterización de las pellas, antes y después de reaccionar con el H₂S, fue realizada en los departamentos de Laboratorios Generales y Química Analítica de PDVSA Intevep, mediante diferentes técnicas, las cuales se resumen a continuación:

- Área superficial: mediante esta técnica se puede cuantificar la superficie de sólido expuesta, la misma fue obtenida a través de la isoterma BET y generalmente se expresa m²/g.
- Porosidad: mediante esta técnica se puede determinar la distribución de volumen de poro (expresada en cm³/g), densidad aparente y de empaquetamiento (expresada en g/cm³), tortuosidades, permeabilidades, aspecto del poro, etc.
- Difracción de Rayos X (DRX): a través de esta técnica fueron determinadas las fases mineralógicas presentes en las muestras.

- Fluorescencia de Rayos X: técnica a través de la cual se realizó el análisis cualitativo de elementos presentes en la muestra, incluyendo análisis de azufre.

- Espectroscopía atómica (ICP-OES): técnica a través de la cual se realizó la determinación cuantitativa de los elementos presentes en las pellas. Los resultados obtenidos se expresan en partes por millón (ppm).

- Densidad real y aparente: ensayos realizados para conocer el volumen que ocupa una determinada masa del material, en dos situaciones diferentes, excluyendo e incluyendo el volumen ocupado por los poros y cavidades pequeñas, densidad real y densidad aparente, respectivamente, en ambos casos los resultados son expresados en g/cm^3 .

- Pruebas de caída: el propósito de esta prueba fue medir la resistencia mecánica de las pellas elaboradas manualmente. La misma consistió en dejar caer las pellas desde una altura de 45 cm sobre una placa de acero y observar cuantas caídas resiste antes de fracturarse.

- Resistencia a la compresión: el propósito de esta prueba fue medir la resistencia mecánica de forma individual de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas. Dicha prueba consistió en someter a una muestra de 50 pellas a una fuerza creciente y conocida, necesaria para lograr su ruptura. Se tomó como resistencia a la compresión el promedio aritmético de los 50 valores obtenidos.

Reseña de la metodología experimental

En primer lugar, fue acondicionada la materia prima necesaria para la preparación de las pellas, mediante el secado y la molienda del mineral de hierro y de la vermiculita, hasta obtener un tamaño de partícula inferior a las 100 micras.

En una primera etapa, se llevó a cabo la preparación (peletización y calcinación) manual de las pellas, a distintas concentraciones de aglomerantes y diferentes temperaturas de calcinación, con el propósito de identificar las potencialidades de la vermiculita y del almidón de maíz como aglomerantes de mineral de hierro, así como sus proporciones adecuadas de aglomeración, y posteriormente, se evaluó su capacidad de adsorción de H_2S , a escala de laboratorio en condiciones estáticas. En función de los resultados obtenidos durante la evaluación de dichas pellas, se establecieron las relaciones másicas aglomerante/mineral de hierro a aplicar durante la preparación de las pellas bajo condiciones controladas.

En una segunda etapa, se elaboraron pellas (peletización y calcinación) bajo condiciones controladas empleando un disco peletizador, a las diferentes relaciones aglomerante/mineral establecidas y distintas temperaturas de calcinación, y seguidamente, fue determinada la capacidad de adsorción de H_2S de las mismas, a escala de laboratorio en condiciones estáticas, con el fin de evaluar el efecto de las variaciones en las condiciones de preparación de las pellas en la reactividad de éstas ante la presencia de H_2S .

Adicionalmente, fue evaluada la reactividad ante la presencia del H_2S del producto comercial empleado actualmente por PDVSA como sorbente sólido, se comparó con las capacidades de adsorción de H_2S obtenidas por las pellas. En base a dicha comparación y bajo la filosofía de optimizar tiempo y recursos, se seleccionaron aquellas pellas que presentaron una capacidad de adsorción que se encontraban dentro

del umbral de aplicación definido, es decir, las que poseían valores de adsorción similares o superiores a la que se obtuvo para el producto comercial.

Finalmente, se realizó la caracterización física y química de las pellas seleccionadas, antes y después de reaccionar con el H_2S .

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante la elaboración y evaluación de diferentes aglomerados de mineral de hierro, denominados pellas, elaborados a partir de materia prima nacional, con potencialidades para la remoción del H₂S contenido en el gas natural.

Caracterización de la materia prima empleada en la preparación de las pellas

A continuación, se muestran algunas características del mineral de hierro, la vermiculita y el almidón de maíz (Tabla 6), con el propósito de conocer las propiedades de la materia prima utilizada para elaborar las pellas. Dicha caracterización se realizó posterior a la molienda del mineral de hierro y de la vermiculita.

Tabla 6. Propiedades de la materia prima empleada en la elaboración de las pellas

MATERIAL (Identificación)	FINEZA [μm]	COLOR	COMPUESTO BASE	CONTENIDO DE AZUFRE [% en peso]
Mineral de hierro (FPF)	< 150	Marrón oscuro	Óxidos de hierro	0,05
Vermiculita (Ve)	< 150	Marrón claro	Alúmino silicatos	0,00
Almidón de maíz (Alm)	< 25	Blanco	Polisacáridos	0,00

Como puede observarse en la tabla anterior, el contenido de azufre es menor al 1 % en el mineral de hierro, mientras que para la vermiculita y el almidón, este compuesto se encuentra ausente. La finalidad de conocer la concentración inicial de azufre en la materia prima es realizar una comparación de las pellas, antes y después de su reacción con el sulfuro de hidrógeno (H_2S).

Seguidamente, se presenta un compendio de lo observado durante la elaboración manual de las pellas, así como los resultados de la evaluación de reactividad con el H_2S de dichas pellas.

Preparación de pellas de forma manual

Durante la elaboración manual de las pellas empleando como aglomerantes vermiculita y almidón de maíz, se observó que las que contenían vermiculita presentaron consolidación, a excepción de las que poseían menos de 2,5 %. Mientras que todas las pellas elaboradas con almidón mostraron mala compactación y formación de finos.

Considerando estudios previos^[36], donde se reporta que 500 °C es la temperatura de calcinación a la cual se obtiene la máxima capacidad de adsorción de H_2S para el mineral de hierro identificado como FPF, las pellas preparadas manualmente fueron calcinadas a dicha temperatura.






Posterior a la calcinación de las muestras, se observó que las que contenían vermiculita presentaron mayor resistencia mecánica con respecto a las pellas con almidón. Esto fue corroborado mediante pruebas de caída; estas últimas se

fracturaron en la primera caída mientras que las pellas con vermiculita soportaron, en promedio, al menos dos caídas.

Por esta razón, las pellas elaboradas con almidón de maíz fueron descartadas para los ensayos de capacidad de adsorción, ya que la resistencia mecánica es una de las características que debe poseer un sorbente sólido para ser empleado en los lechos de endulzamiento del gas natural, con el fin de minimizar inconvenientes operacionales asociados a la formación de finos dentro de las unidades de endulzamiento ^[3,12].

A continuación, se presenta la identificación de las pellas preparadas de forma manual con distintas proporciones de vermiculita, así como un registro fotográfico de las mismas (Tabla 7).

Tabla 7. Identificación de las pellas preparadas con mineral de hierro y vermiculita de forma manual

IDENTIFICACIÓN DE LA PELLA	CONTENIDO DE VERMICULITA [% en peso]	REGISTRO FOTOGRÁFICO
P-101a	2,5	
P-102a	5,0	
P-103a	7,5	
P-104a	10,0	
P-105a	15,0	

Evaluación de la capacidad de adsorción de H₂S de las pellas elaboradas de forma manual

A las pellas preparadas manualmente se les evaluó su reactividad ante la presencia de H₂S, mediante pruebas de capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 11.

A modo de comparación, fueron definidos los valores de capacidad de adsorción de la pella elaborada en la Planta de Pellas de la Ferrominera Orinoco (FMO) calcinada a 500 °C (identificada como CVG 109C) y la de un producto comercial empleado en PDVSA en las operaciones de endulzamiento del gas natural con lechos sólidos, como los límites del umbral de aplicación para evaluar las pellas como potenciales sorbentes sólidos de gases ácidos; dichos valores corresponden a 0,28 y 0,21 lb H₂S / lb sorbente, respectivamente.

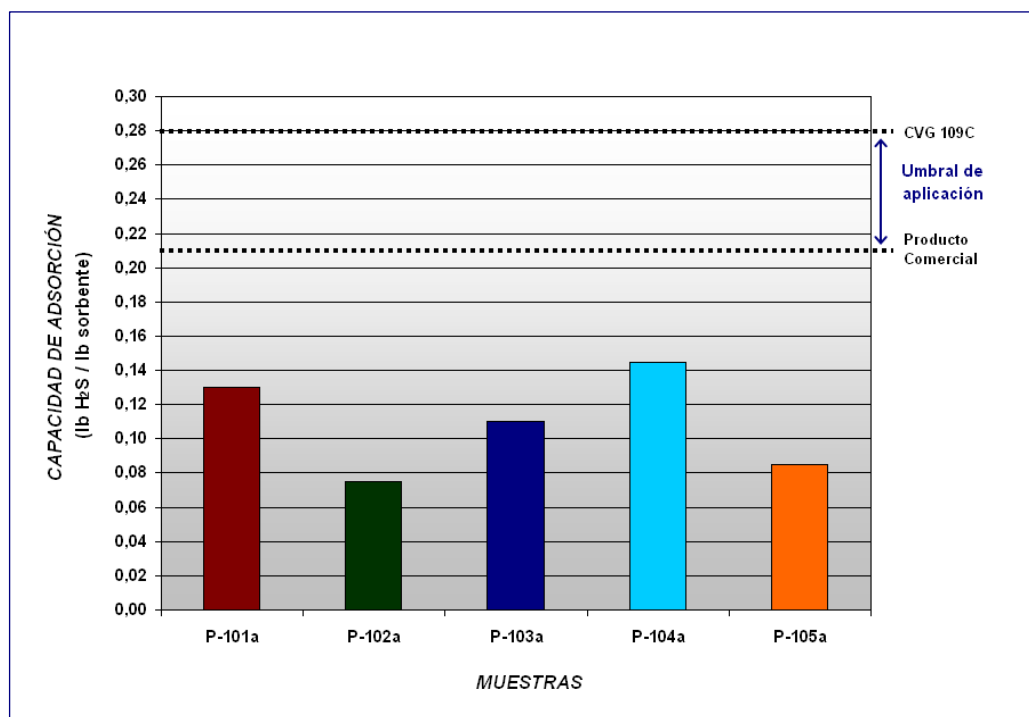


Figura 11. Capacidad de adsorción de H₂S de las pellas con vermiculita elaboradas manualmente, calcinadas a 500 °C

Como puede observarse, todas las pellas evaluadas presentaron valores de capacidad de adsorción inferiores al umbral de aplicación definido. De este grupo de pellas, las que contienen 10 % de vermiculita (identificada como P-104a), exhibieron la mayor capacidad de adsorción (0,15 lb H₂S / lb sorbente).

Es importante señalar, que la capacidad de adsorción de H₂S de las pellas se evaluó por triplicado, observándose en cada uno de los casos que los resultados obtenidos no fueron reproducibles, ya que la capacidad de adsorción variaba significativamente en las mismas pellas entre una evaluación y otra. Esto podría atribuirse al método de preparación empleado (manual), en el cual no se puede garantizar la homogeneidad de las pellas elaboradas.

Pese a lo anterior, en todos los casos se observó que las pellas con vermiculita presentaban menos fracturas luego de la reacción con el H₂S en comparación con las pellas CVG 109C (Figura 12), lo cual podría ser un indicio de que el empleo de la vermiculita como aglomerante del mineral de hierro permite obtener pellas con mejor resistencia mecánica. Las pellas que presentaron menos fracturas fueron las que contenían 2,5 % de vermiculita.



Figura 12. Estado final observado en las pellas preparadas de forma manual con vermiculita y las CVG-109C, luego de la reacción con H₂S

Evaluación del efecto de la temperatura de calcinación sobre la capacidad de adsorción de H₂S de las pellas elaboradas de forma manual

Con el propósito de evaluar el efecto de la temperatura de calcinación en la capacidad de adsorción de H₂S de las pellas preparadas de forma manual, se elaboró un lote de pellas con 2,5 % de vermiculita, las mismas fueron calcinadas a distintas temperaturas, la identificación de estas pellas es presentada en Tabla 8. Posteriormente, se les midió su reactividad ante la presencia de H₂S. Los resultados obtenidos de esta evaluación se muestran en la Figura 12.

Tabla 8. Identificación de las pellas preparadas de forma manual con 2,5% de vermiculita, calcinadas a distintas temperaturas

IDENTIFICACIÓN DE LA PELLA	TEMP. CACINACIÓN [°C]
P-101b	300
P-101c	400
P-101a	500
P-101d	600

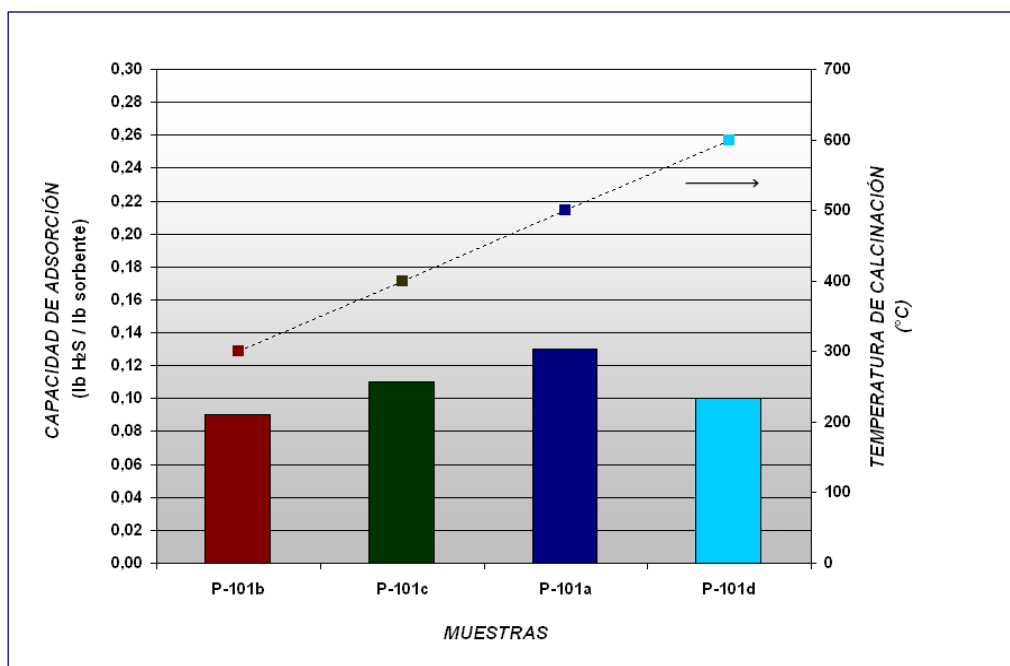


Figura 13. Capacidad de adsorción de H₂S de las pellas con 2,5 % de vermiculita, calcinadas a distintas temperaturas

Se puede observar en la figura anterior, que la capacidad de adsorción de las pellas varía con la temperatura a la cual éstas fueron calcinadas; alcanzándose un máximo capacidad de adsorción para la temperatura de calcinación de 500 °C, dicho valor corresponde aproximadamente a 0,13 lb H₂S / lb sorbente. Este resultado concuerda con estudios preliminares ^[36], lo que permite atribuir la condición de un máximo de reactividad con el H₂S a 500 °C, a una propiedad característica del mineral de hierro empleado como materia prima para elaborar las pellas.

Adicionalmente, se observa en la Figura 13 que ninguna de las pellas alcanza el umbral de aplicación definido para la capacidad de adsorción, lo cual pudiese relacionarse al método de preparación manual, en donde no es fácil obtener pellas de calidad, ni garantizar la reproducibilidad de las propiedades de las mismas, entre otras cosas ^[31,45].

A fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados y de obtener pellas de calidad uniforme, en donde no varíen sus propiedades, tales como la capacidad de adsorción de H₂S, se propuso la elaboración de pellas bajo condiciones controladas empleando un disco peletizador. Para lo cual se empleó un disco ubicado en las instalaciones de la Universidad Simón Bolívar (USB).

Preparación de pellas bajo condiciones controladas

Considerando los resultados obtenidos en la evaluación de pellas elaboradas de forma manual, se establecieron las concentraciones de los aglomerantes (vermiculita y/o almidón) a emplear en la elaboración de las pellas utilizando el disco peletizador. La identificación de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas y las proporciones de aglomerantes empleadas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 9. Identificación de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

IDENTIFICACIÓN DE LA PELLA	CONTENIDO DE VERMICULITA [% en peso]	CONTENIDO DE ALMIDÓN [% en peso]
P-201a	2,5	-
P-202a	5,0	-
P-203a	2,5	2,5
P-204a	5,0	5,0
P-205a	-	2,5
P-206a	-	5,0

Seguidamente, se presenta una breve descripción de lo observado durante la preparación de las pellas, en cuanto a su integridad y homogeneidad de su morfología cuasi-esférica obtenida, producto de la peletización de las mismas. A la par que se incluye la cantidad de agua añadida en cada una de las preparaciones por cada Kg de pellas.

Tabla 10. Observaciones de las pellas preparadas bajo condiciones controladas

IDENTIFICACIÓN DE LA PELLA	OBSERVACIONES	CANTIDAD DE AGUA AÑADIDA POR CADA Kg DE PELLA [ml]
P-201a	Las pellas adquirieron forma cuasi-esférica pero con cierto grado de irregularidad. La consolidación fue buena.	98
P-202a	Estas pellas fueron las mejores obtenidas, tanto desde el punto vista de su esfericidad como el de su consolidación en seco.	107
P-203a	Las pellas adquirieron forma cuasi-esférica con buena consolidación.	89
P-204a	Las pellas adquirieron forma cuasi-esférica pero con cierto grado de irregularidad. La consolidación fue buena.	108
P-205a	Pocas pellas adquirieron la configuración cuasi-esférica esperada y después del secado las pellas no estaban lo suficientemente consolidadas.	117
P-206a	Las pellas no adquirieron la configuración cuasi-esférica esperada y aún después del secado se apreció una falta de integridad en la misma.	80

De acuerdo a los resultados presentados en la tabla anterior, todo parece indicar que las pellas se aglomeran y consolidan adecuadamente cuando la vermiculita se emplea como aglomerante, especialmente cuando se encuentra formando el 5 % de la pella (P-202a), la cual puede considerarse óptima en términos comparativos. Caso contrario ocurrió con la presencia del almidón, pues en aquellas pellas donde este componente era el único aglomerante (pellas P-205a y P-206a), tanto la aglomeración como la consolidación de las pellas obtenidas fueron inapropiadas ^[46].

Adicionalmente, en los casos en que se empleó la mezcla de aglomerantes (pellas P-203a y P-204a), la aglomeración y la consolidación resultaron buenas, especialmente en la pella P-205a en la que se usó la menor cantidad de almidón.

Estos resultados parecen estar relacionados con la naturaleza química y estructural de los aglomerantes utilizados, que tienen un importante aporte en el proceso de aglomeración del mineral de hierro.

La vermiculita, por ejemplo, es un mineral formado por silicatos de hierro y/o magnesio perteneciente al grupo de las micas, cuya estructura laminar le confiere un particular hinchamiento por mojado, lo cual permite que las partículas de vermiculita adquieran cierta plasticidad y rodeen a las partículas de mineral de hierro. Éstas a su vez alcanzan un mayor mojado superficial, incrementando la fuerza de cohesión entre las partículas ^[32]. Es por ello que en las pellas donde hay mayor proporción de vermiculita (P-202a) se apreció la mejor aglomeración y consolidación.

Es importante destacar, que la vermiculita sufre un fenómeno conocido como exfoliación, cuando se calienta a temperaturas por encima de los 850 °C. Este fenómeno es atribuido al agua retenida entre láminas, cuya remoción produce una expansión permanente del espacio intra-laminar, que se traduce en aumentos volumétricos que oscilan entre 10 y 30 veces respecto al volumen original. Esto podría redundar en la calidad final de las pellas y debe tomarse en cuenta al momento

de seleccionar las proporciones de vermiculita y la temperatura de calcinación empleadas durante la preparación de las pellas, con el propósito de emplearlas en lechos sólidos para la remoción de gases ácidos contenidos en corrientes de gas natural ^[46].

Por otro lado, para explicar la acción del almidón durante la aglomeración de minerales de hierro, es importante tomar en cuenta su estructura molecular. El almidón es un polisacárido cuya estructura está conformada por dos cadenas carbonadas: la amilosa (20 - 30 %) y la amilopectina (70 - 80 %), cuyas estructuras moleculares difieren notablemente entre sí, siendo la amilosa una estructura muy ramificada, mientras que la amilopectina es de naturaleza compacta, aún cuando el número de moléculas es notablemente mayor ^[47].

La amilosa es la que le confiere al almidón el carácter gelificador, pues tiene la capacidad de retener grandes cantidades de agua en su estructura. La amilopectina por su parte, tiene una estructura tal que al enlazarse con los iones de hierro de la superficie de este mineral le confiere un carácter hidrofílico, lo cual aumenta su mojabilidad. Es por ello que en la literatura se reporta ^[47], que la aglomeración de minerales de hierro se logra gracias a la amilopectina, que además, es la que se encuentra en mayor proporción en el almidón.

Ahora bien, el resultado obtenido cuando el mineral de hierro es aglomerado con almidón, pudiese estar relacionado con la naturaleza de este último, el cual era un almidón comercial destinado al planchado doméstico. Es bien sabido que los almidones comerciales son el producto de la modificación de almidones naturales extraídos del maíz, la papa, la yuca, etc. Muchas de esas modificaciones involucran el enriquecimiento de amilosa o amilopectina.

Como se mencionó previamente, la amilosa es el componente endurecedor o gelificante del almidón y se ha demostrado que tiene poca interacción con el mineral

de hierro ^[46]. Si se toma en cuenta el uso del almidón utilizado (para planchado), no es irracional pensar que pudiera estar enriquecido con amilosa, lo cual explicaría el comportamiento de las pellas con diferentes concentraciones de almidón.

Otra explicación que podría darse, en caso de que no sea un almidón rico en amilosa, está relacionada con las cantidades utilizadas de dicho aglomerante, que pudiera ser muy elevada para lograr la aglomeración. Es muy conocido el hecho de que un exceso de surfactantes orgánicos de cadenas largas podría generar una interacción entre las ramificaciones, que impiden el mojado superficial de las partículas de mineral y esto obviamente redundaría en su incapacidad de permitir una aglomeración eficiente del mismo ^[46].

Es evidente entonces, que el tipo de aglomerante y su cantidad es un compromiso complejo que podría garantizar o no la aglomeración de los minerales de hierro.

En cuanto a los resultados de la aglomeración utilizando la mezcla de aglomerantes (vermiculita y almidón), todo parece indicar que la operación es satisfactoria gracias a la presencia de vermiculita, cuya plasticidad natural y aumentada por la acción del agua, garantiza el mojado superficial de las partículas de mineral.

Es importante destacar, que la cantidad de agua agregada a las pellas, en todos los casos, se encuentra dentro del rango adecuado para la aglomeración óptima de minerales de hierro, el cual es de 80 - 140 ml H₂O / Kg pella ^[26].

Igualmente, durante la preparación de los aglomerados de mineral de hierro empleando el disco peletizador, adicional a las pellas de un tamaño aproximado a 1 cm de diámetro, se obtuvieron algunas de tamaño menor, con un diámetro aproximado de 0,5 cm ^[46].

Una vez preparadas las pellas bajo condiciones controladas, éstas fueron calcinadas a 500 °C. En vista de que las pellas que contenían 5 % de almidón (P-206a) presentaron mala compactación y no adquirieron la configuración cuasi-esférica esperada, estas fueron descartadas para los ensayos de capacidad de adsorción.

Evaluación de capacidad de adsorción de H₂S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

En la Figura 14 se presenta la variación de presión de H₂S dentro de las autoclaves en función del tiempo, para las distintas pellas elaboradas bajo condiciones controladas, de un diámetro aproximado de 1 cm. La variación en dicha presión se debe a la reacción del mineral de hierro presente en las pellas y el gas ácido.

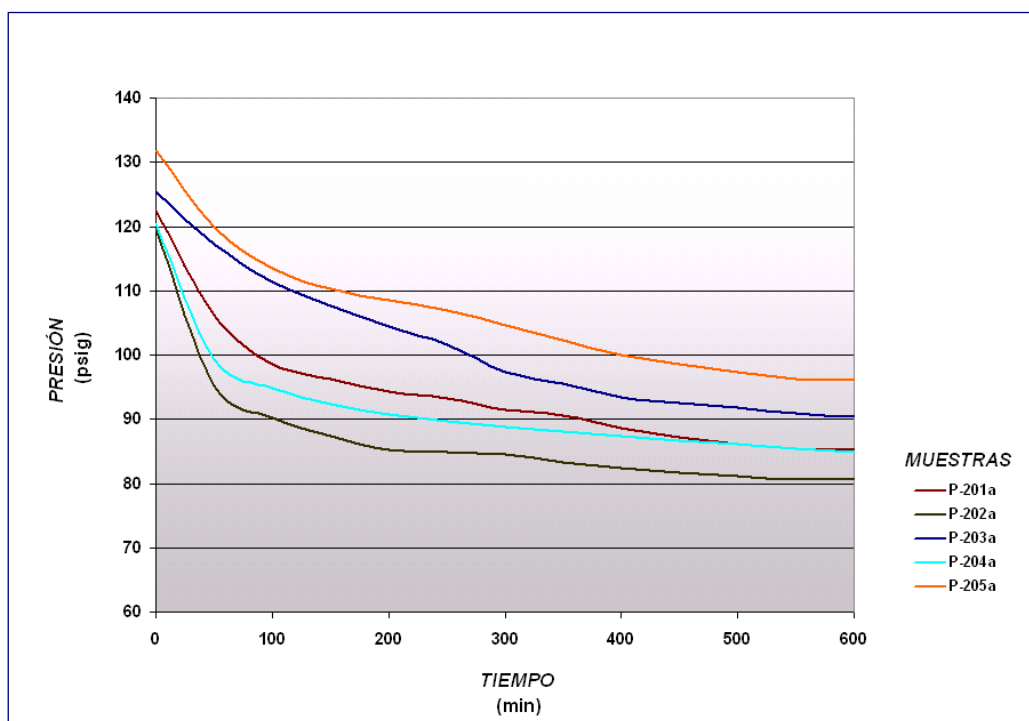


Figura 14. Variación de presión de H₂S dentro las autoclaves en función del tiempo para las pellas elaboradas bajo condiciones controladas.

En la figura anterior se puede apreciar, una primera etapa donde ocurre un descenso acelerado de la presión en los primeros instantes del proceso para las diferentes muestras. Luego ésta tiende a estabilizarse a lo largo del tiempo, lo cual puede estar asociado a un equilibrio o culminación del proceso de remoción.

De las muestras evaluadas, las pellas con 5 % de vermiculita (identificada como P-202a) fueron las que mostraron la mayor caída de presión, seguida de las pellas con mezcla de aglomerantes, 5 % vermiculita más 5 % de almidón (identificada como P-204a), dichas caídas de presión corresponden aproximadamente a 40 y 35 psi, respectivamente.

En general, dicha tendencia a la estabilización de la presión después de cierto tiempo puede ser causada por diversos factores, entre los cuales podría encontrarse una posible saturación o consumo total de sólido, suponiendo que éste sea el reactivo limitante, en vista de que al culminar el ensayo aún existe presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S) sin reaccionar en el sistema.

Para ello se procedió a determinar cual compuesto era el reactivo limitante, siguiendo la estequiometría planteada en la Ecuación 6. Mediante los cálculos realizados (Ver anexos), se determinó que en la reacción entre las pellas de mineral de hierro y el H_2S , las primeras se encontraban en exceso, siendo el H_2S el reactivo limitante del proceso.

Partiendo de los valores obtenidos de caída de presión de H_2S en función del tiempo, se procedió a calcular la capacidad de adsorción de H_2S de cada una de las pellas evaluadas, mediante la Ecuación 10. Los resultados obtenidos son presentados en el siguiente gráfico.

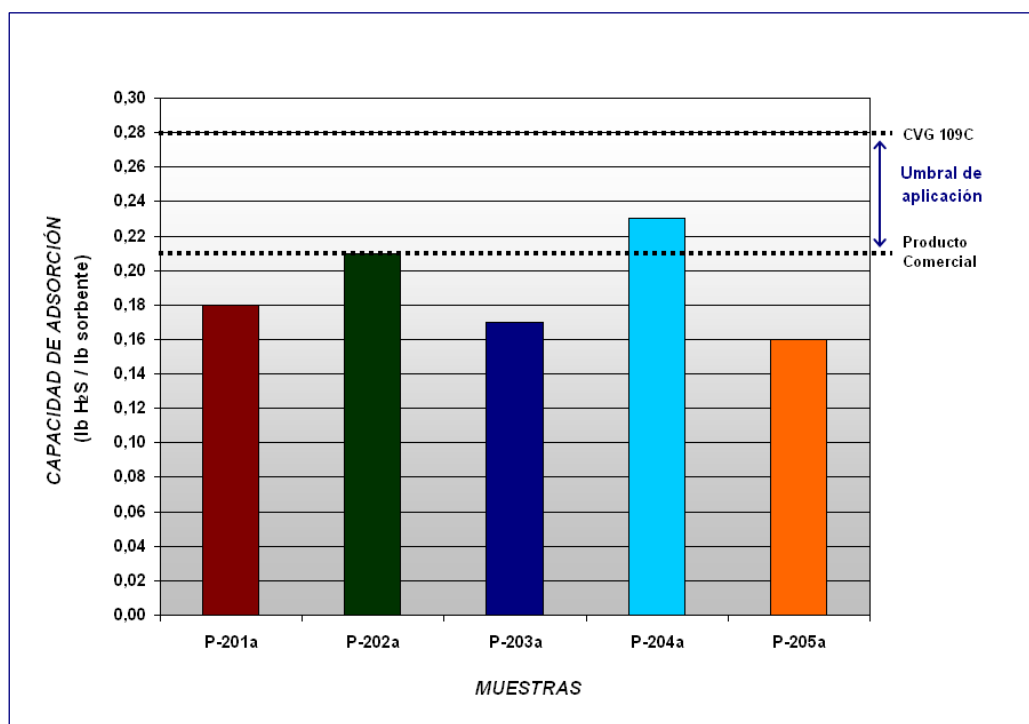


Figura 13. Capacidad de adsorción de H₂S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas, calcinadas a 500 °C

Se observa que las pellas identificadas como P-204a (con mezcla de aglomerantes, 5 % vermiculita más 5 % almidón), exhiben una capacidad de adsorción del orden de 0,23 lb H₂S / lb sorbente, valor que se encuentra dentro del umbral de aplicación. De igual forma, la capacidad de adsorción de las pellas identificadas como P-202a (con vermiculita al 5 %) fue similar a la presentada por el producto comercial, mientras que otras las muestras (pellas P-201a, P-203a y P-205a) presentaron capacidad una de adsorción inferior a la definida como el umbral de aplicación, siendo la más baja la pella P-205a (con almidón al 2,5 %).

Es importante resaltar, que de las pellas evaluadas ninguna presentó fracturas ni agrietamientos posteriores a su reacción con el H₂S. Así mismo, se observó que las pellas P-202a mostraron mayor resistencia luego de reaccionar con H₂S, ya que las

mismas incrementaron su resistencia a esfuerzos y fuerzas aplicadas sin romperse, durante su manipulación de forma manual, lo cual es beneficioso puesto que la resistencia mecánica es una de las características que debe poseer un sólido con potencialidades para la remoción de gases ácidos ^[13].

En la Figura 16 se muestra un registro fotográfico de las pellas P-202a, a tres condiciones: sin calcinar (virgen), calcinada y luego de la reacción con el H₂S (gastada).



Figura 16. Apariencia física de las pellas P-202a (virgen, calcinada y gastada)

Como se observa, la coloración de las pellas cambio de rojizo a negro, posterior a la evaluación de la capacidad de adsorción de H₂S, posiblemente como resultado de la formación de sulfuros de hierro producto de la reacción entre el mineral de hierro y el gas ácido ^[3,12].

Evaluación del efecto de la temperatura de calcinación sobre la capacidad de adsorción de H₂S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

Partiendo de los resultados anteriores, fue realizada la evaluación de la capacidad de adsorción de las pellas con 5 % de vermiculita y con mezcla de aglomerantes, 5 %

vermiculita más 5 % de almidón (identificadas P-202a y P-204a, respectivamente), calcinadas a 600 °C. Para así comparar éstos con los obtenidos para las pellas calcinadas a 500 °C. Esto con el propósito de estudiar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la reactividad y resistencia de las pellas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 17.

La identificación P-207c corresponde a la pella con 5 % de vermiculita calcinada a 600 °C y la P-208c a la pella con mezcla de aglomerantes, 5 % vermiculita más 5 % almidón, calcinada a la misma temperatura.

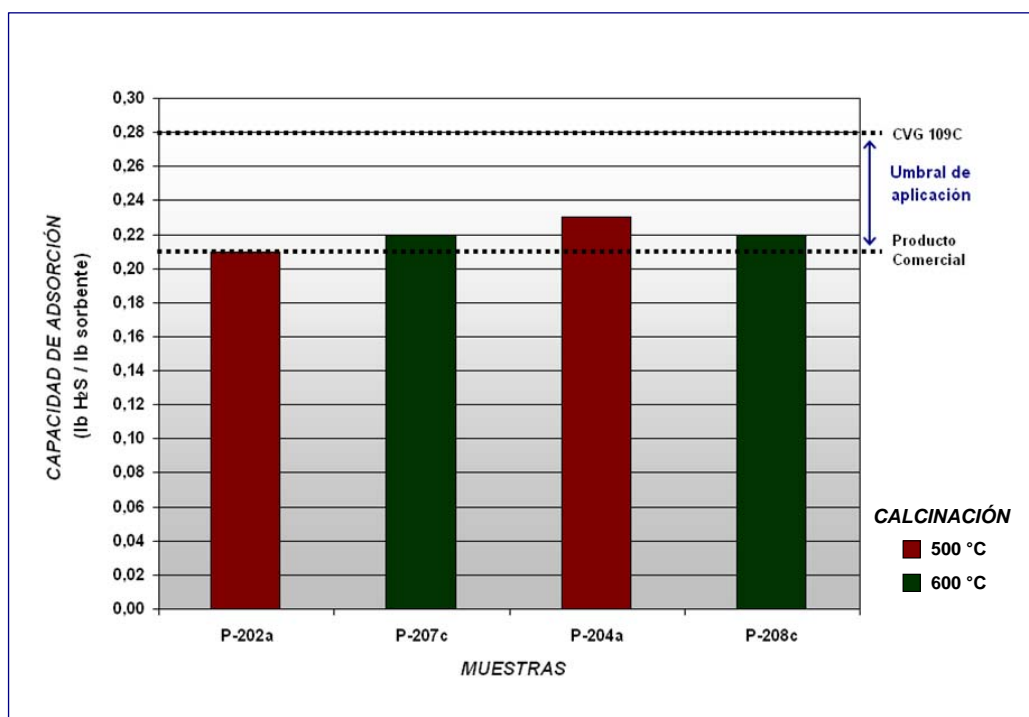


Figura 17. Efecto de la temperatura de calcinación en la capacidad de adsorción de H₂S para las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

Como se observa en la figura anterior, las pellas calcinadas a 600 °C (P-207c y P-208c) mostraron igual capacidad de adsorción (0,22 lb H₂S / lb sorbente), valor que se encuentra dentro del umbral de aplicación definido. Sin embargo, al

establecer una comparación con las muestras calcinadas a 500 °C, se tiene que el incremento en la temperatura de calcinación de 100 °C produce variaciones en la capacidad de adsorción que no superan el 5 %, en ambos casos, por lo que no se justificaría este aumento de temperatura, puesto que su efecto en la reactividad de las pellas con el H₂S se considera muy bajo [45].

Evaluación del efecto del tamaño de las pellas sobre la capacidad de adsorción de H₂S de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

Con el objetivo de evaluar el efecto del tamaño de las pellas en la reactividad de éstas con el H₂S, se realizaron ensayos de capacidad de adsorción de pellas con diámetros aproximados de 0,5 cm, los cuales fueron contrastados con ensayos realizados para las pellas de 1 cm de diámetro. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 18.

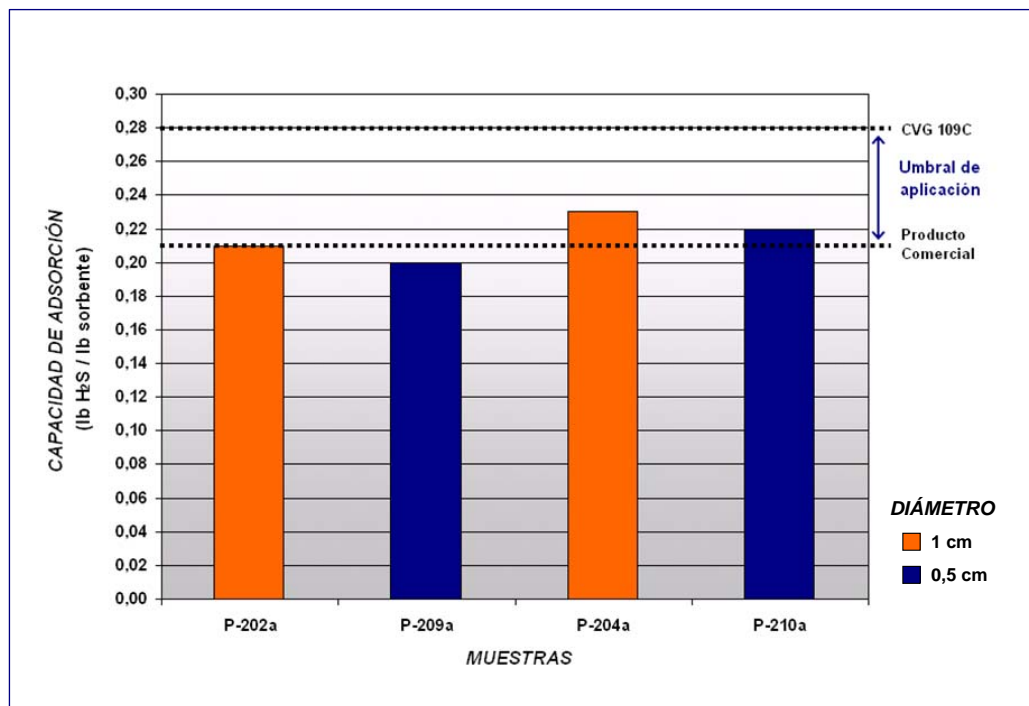


Figura 18. Efecto del diámetro de las pellas en la capacidad de adsorción de H₂S para las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

Las identificaciones P-209a y P-210a corresponden a las pellas con 5 % de vermiculita y a las que contienen mezcla de aglomerantes (5 % vermiculita más 5 % almidón), respectivamente. Ambas muestras de 0,5 cm de diámetro y calcinadas a 500 °C.

Como se observa en la Figura 18, para las pellas con vermiculita (P-202a y P-209a) las muestras de 1 cm de diámetro presentaron mayor capacidad de adsorción con respecto a las de 0,5 cm. Condición observada, igualmente, en las pellas con mezcla de aglomerantes (P-204a y P-210a). Sin embargo, la variación obtenida de capacidad de adsorción en ambos grupos de pellas no fue significativa (solamente 0,01 lb H₂S / lb sorbente), con lo que no es posible ver un efecto notorio del tamaño de la pella sobre su reactividad con el H₂S a las condiciones estáticas que fueron evaluadas.

Lo anterior, sugiere la necesidad de realizar, en estudios posteriores, una evaluación de la capacidad de adsorción de las pellas de distintos tamaños a condiciones dinámicas, a fin de profundizar en el efecto del tamaño de dichas pellas en la reactividad con el H₂S. Por ejemplo podría emplearse lechos de adsorción, a escala piloto, que remuevan gases ácidos de las corrientes de gas natural en instalaciones de producción.

Análisis de la conversión alcanzada por el H₂S en la evaluación de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

Con el propósito de entender a mayor profundidad el proceso de remoción de H₂S que ocurre empleando las pellas de mineral de hierro, se procedió a realizar un análisis de la conversión de H₂S por unidad de masa de pellas, alcanzada durante los

ensayos de capacidad de adsorción de las pellas P-202a y P-204a.

Inicialmente, fue calculada la conversión de H₂S en función de tiempo para cada una de las muestras de pellas, partir de los moles consumidos de gas ácido durante los ensayos de capacidad de adsorción, lo cual se manifestó mediante la disminución de la presión de H₂S dentro de los reactores.

Posteriormente, cada uno de los valores de conversión fue dividido entre la masa de pellas, esto con el propósito de realizar una comparación de conversión sobre la misma base y apreciar el comportamiento de dicha conversión en el tiempo. Igualmente, este procedimiento fue aplicado para el producto comercial. Dichos cálculos fueron realizados empleando la Ecuación 11.

$$X = \frac{(n_{H_2S})_{t=t_0} - (n_{H_2S})_{t=t}}{(n_{H_2S})_{t=t_0} \cdot m_{pella}} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde:

X: Conversión de H₂S por masa de pella (conversión / lb sorbente)

$(n_{H_2S})_{t=t_0}$: Moles de H₂S iniciales (lbmol)

$(n_{H_2S})_{t=t}$: Moles de H₂S en el tiempo t (lbmol)

m_{pella} : Masa de la pella (lb)

En la Figura 19 se presenta un gráfico que muestra la conversión de H₂S por libra de sorbente en función del tiempo, para los mejores resultados de capacidad de adsorción de las pellas (muestras P-202a y P-204a) y para el producto comercial.

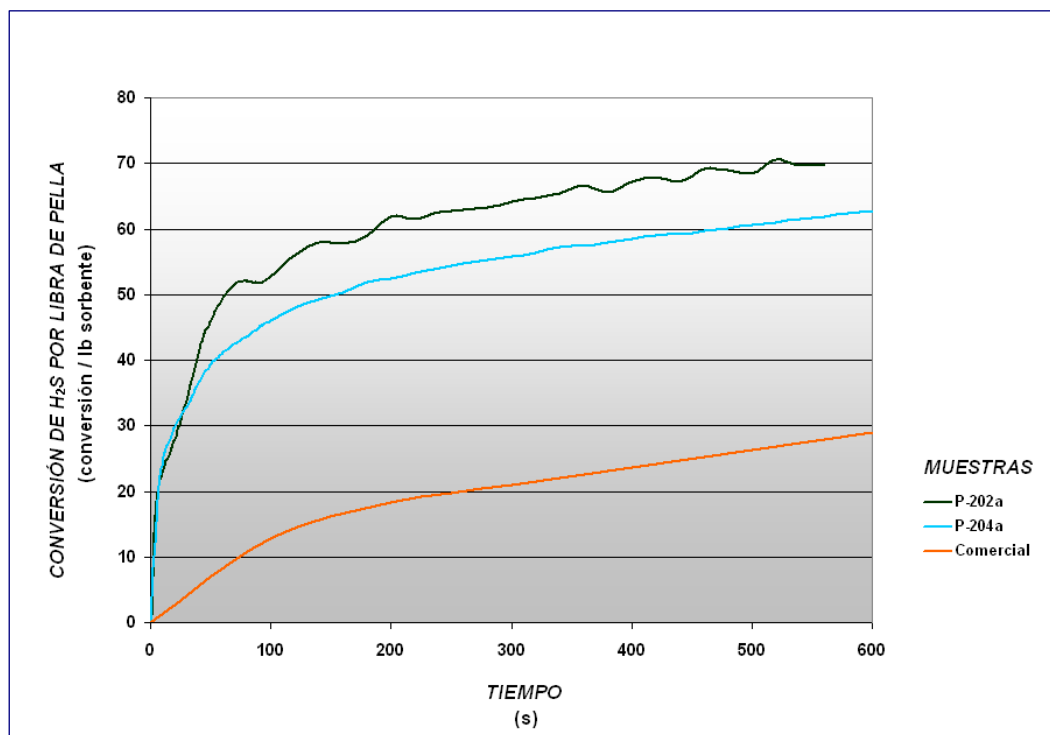


Figura 19. Conversión de H₂S por libra de pella en función del tiempo

En esta figura se observa, un incremento brusco de la conversión de H₂S por libra de pella en los primeros 100 segundos de ensayo en ambas muestras de pellas. Posteriormente, se tiende a la estabilización en el tiempo. Este comportamiento fue acorde con la variación de presión del gas en dicho sistema, donde en los primeros segundos se observó un descenso brusco de la presión y finalmente se alcanzó la estabilización de presión (Figura 14).

Adicionalmente, es posible apreciar que el valor más alto de conversión de H₂S por libra de sorbente fue el obtenido por la pella P-202a, la cual posee 5 % de vermiculita, seguido de la muestra P-204a. Ambos resultados son superiores a lo obtenido para el producto comercial, lo cual indica que las pellas alcanzan mayor conversión de óxido de hierro a sulfuro de hierro por libra de sorbente.

Es importante señalar, que la diferencia en la conversión alcanzada por las pellas puede estar asociada a la cantidad de materia activa (mineral de hierro) presente en las mismas, ya que en las muestras P-202a existe un 5 % adicional de mineral en comparación con las pellas P-204a.

Por otro lado, se propuso el análisis de la variación de conversión en el tiempo en función del perfil de conversiones, con el objeto de asociar cambios en la tendencia de la curva de conversión de H_2S con permutaciones en los posibles mecanismos controlantes del proceso de remoción, tal como se muestra en la Figura 20.

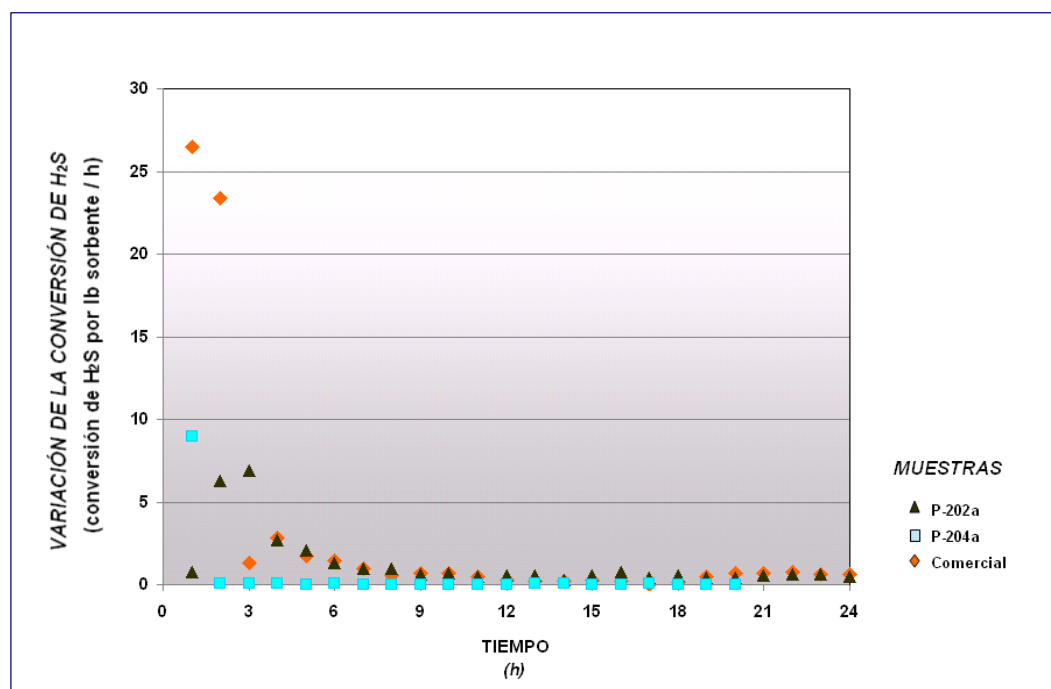


Figura 20. Variación de la rapidez de conversión respecto al tiempo.

La figura anterior muestra que para los sólidos en estudio la curva de variación de conversión de H_2S en función del tiempo presenta dos zonas: en la primera, la rapidez del cambio de la conversión disminuyó continuamente, hasta llegar a una segunda zona donde se mantuvo en un valor constante a partir de 10 horas de ensayo, aproximadamente.

En estudios previos se ha demostrado que en la remoción de H_2S empleando mineral de hierro como sorbente sólido, la velocidad de reacción está controlada por la cinética al inicio del proceso, donde la conversión se incrementa rápidamente, debido a la ocurrencia de la reacción, de forma instantánea, entre los óxidos de hierro y el gas ácido. Lo que da lugar a la formación de sulfuros de hierro, que se van acumulando en la superficie del sólido, pudiendo así ofrecer una resistencia al fenómeno de adsorción del H_2S por las capas de material activo que se encuentra por debajo del producto formado. Este esquema de reacción es conocido como modelo del núcleo sin reaccionar^[20,25].

En cambio, a conversiones superiores al 40 %, la resistencia a la transferencia de masa del gas a través de la capa de producto formado en la pella pasa a ser la fase controlante en el proceso de remoción de H_2S , lo cual puede conducir a una posible culminación de la reacción química entre los compuestos involucrados. Dicho comportamiento, se puede apreciar en la tendencia a la estabilización de la conversión observada para las pellas en estudio (Figura 19).

Además de esto, se sabe que las reacciones entre óxidos de hierro y H_2S producen agua, la cual podría estar interviniendo directamente en el proceso de remoción, afectando la conversión.

Caracterización de las pellas elaboradas bajo condiciones controladas

La caracterización fue realizada a las pellas que obtuvieron los mejores resultados durante las evaluaciones de capacidad de adsorción de H_2S , las cuales fueron las pellas P-202a (con 5 % de vermiculita) y las P-204a (con mezcla de aglomerantes, 5 % de vermiculita más 5 % de almidón).

Dicha caracterización se llevó a cabo en varias etapas, inicialmente, se realizó un análisis elemental y la determinación de fases minerales presentes en las pellas, tanto vírgenes, calcinadas a 500 °C y gastadas o reaccionadas con H₂S. Luego, se determinó el contenido de azufre presente en las pellas calcinadas y gastadas.

Posteriormente, se midió la resistencia a la compresión de las pellas calcinadas, como una medida de la resistencia mecánica que poseen éstas cuando son preparadas bajo condiciones controladas. Así mismo, se determinó el área superficial y la macroporosidad de las mismas pellas calcinadas.

Por último, las pellas preparadas bajo condiciones controladas fueron evaluadas mediante otros análisis químicos y físicos, tales como: contenido de metales y de hierro, densidad real y densidad aparente.

- **Análisis elemental y fases minerales presentes en las pellas**

A continuación, se presenta el análisis elemental realizado a las pellas vírgenes, calcinadas y gastadas.

Tabla 11. Análisis elemental de las pellas vírgenes, calcinadas y gastadas

IDENTIFICACIÓN DE LAS PELLAS		ELEMENTOS										
		Fe	O	Si	Ca	Mg	Al	C	K	Mn	P	S
P-202a	Virgen	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓			
	Calcinada	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	
	Gastada	✓	✓	✓		✓	✓	✓				✓
P-204a	Virgen	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓				
	Calcinada	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Gastada	✓	✓	✓		✓	✓	✓				✓

Este análisis evidenció la presencia de diferentes elementos tales como hierro, oxígeno, silicio, aluminio y carbono, los cuales provienen de la materia prima empleada en la elaboración de las pellas.

Como puede observarse, el elemento azufre (S) sólo aparece en las muestras gastadas. Como se mencionó anteriormente, esto puede estar asociado a presencia de sulfuros producto de la reacción del mineral de hierro presente en la pella con el H_2S , durante los ensayos de capacidad de adsorción,

Con el propósito de conocer las fases minerales presentes en las pellas se realizó análisis de Difracción de Rayos X (DRX) para las distintas situaciones (vírgenes, calcinadas y gastadas). La Tabla 12 muestra los resultados obtenidos para este análisis.

Tabla 12. Fases minerales presentes en las pellas vírgenes, calcinadas y gastadas

IDENTIFICACIÓN DE LAS PELLAS		FASES MINERALES					
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	FeO(OH)	FeS ₂	S ₈	S ₀
P-202a	Virgen	✓	✓	✓			
	Calcinada	✓	✓				
	Gastada	✓	✓		✓	✓	
P-204a	Virgen	✓	✓	✓			
	Calcinada	✓	✓				
	Gastada	✓	✓		✓		✓

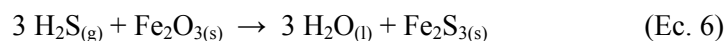
Como puede observarse, en las pellas vírgenes hay presencia de Fe₂O₃ (hematita), SiO₂ (sílice) y FeO(OH) (goethita), las cuales evidentemente provienen de la materia prima empleada para elaborarlas. Mientras que en las pellas calcinadas se mantienen las dos primeras fases minerales antes señaladas y desaparece la última; esto pudiese estar asociado a alguna transformación fisicoquímica que sufra la goethita ^[25],

producto de las temperaturas a las que son sometidas las pellas durante la calcinación.

En las pellas gastadas se mantiene la presencia de hematita y sílice, adicional a la existencia de Fe_2S_3 (sulfuro de hierro), como consecuencia de la reacción entre la hematita presente en las pellas y el H_2S , que ocurre durante el ensayo de capacidad de adsorción. Así mismo, en las pellas gastadas se observa la presencia de azufre en diferentes formas, S_8 (azufre polifórmico) y S_0 (azufre elemental) en las pellas P-202a y P-204a, respectivamente.

El sulfuro de hierro presente en las pellas gastadas forma la llamada capa de producto en la periferia de éstas, dándole un color característico posterior al ensayo de capacidad de adsorción, como pudo apreciarse en el registro fotográfico de las mismas, presentado en la Figura 16.

Considerando los resultados de capacidad de adsorción en las pellas, se procedió a estimar las cantidades de cada una de las especies involucradas en la reacción entre las pellas identificadas como P-202a y el H_2S , de forma teórica empleando cálculos estequiométricos, bajo la suposición de que la reacción que ocurre entre la hematita y el gas ácido es la siguiente:



Inicialmente, a partir de los resultados experimentales obtenidos para las pellas P-202a, se calculó la conversión final alcanzada por el H_2S . Luego, se cuantificó la masa final para cada una de las especies involucradas, empleando los coeficientes estequiométricos de la ecuación antes señalada; tomando en cuenta la masa de la hematita, el sulfuro de hierro y el agua de reacción (Ver anexos). Los resultados son presentados en la Tabla 13.

Tabla 13. Estimación teórica de las especies involucradas en la reacción entre las pellas P-202a y el H₂S

CONDICIÓN	H ₂ S [g]	Fe ₂ O ₃ [g]	Fe ₂ S ₃ [g]	H ₂ O [g]
Antes de la reacción	1,20	3,0	-	-
Posterior a la reacción	0,36	1,68	1,71	0,44
CONSUMO DE LOS REACTANTES				
(% másico)	70	44		

Se puede apreciar en la tabla anterior, el consumo de la hematita (Fe₂O₃) presente en la pella es superior al 40 %, mientras que el porcentaje de conversión del H₂S es cercano al del 70%. Para ninguno de los reactantes la conversión fue total, lo que indica que adicional a la reacción química, deben existir mecanismos difusionales que controlan e proceso de adsorción ^[6,25], asociados a la difusión del H₂S sobre la capa de producto de sulfuros de hierro que se forma las pellas, como consecuencia de la reacción entre el mineral de hierro presente en éstas y el H₂S.

- **Contenido de azufre en las pellas gastadas**

A continuación, se presenta el contenido de azufre presente en las pellas P-202a y P-204a, antes (calcinadas) y después (gastadas) de su reactividad con el H₂S.

Tabla 14. Contenido de azufre de las pellas calcinadas y gastadas

IDENTIFICACIÓN DE LAS PELLAS		CONTENIDO DE AZUFRE [% másico]
P-202a	Calcinada	0,048
	Gastada	14,40
P-204a	Calcinada	0,045
	Gastada	15,70

Como se observa en la tabla anterior, en ambas muestras el contenido de azufre presente en las pellas gastadas es significativo en comparación con las muestras calcinadas, lo cual es una evidencia de las reacciones que ocurren entre el mineral de hierro presente en las pellas y el H_2S . De dichas reacciones se forman productos, tales como pirita, azufre elemental y/o azufre polifórmico, que permanecen en las pellas como capa de producto, lo que incrementa el contenido de azufre en las pellas gastadas.

A modo de comparación, es presenta en la Figura 21 la capacidad de adsorción de las pellas y el contenido de azufre de las pellas gastadas.

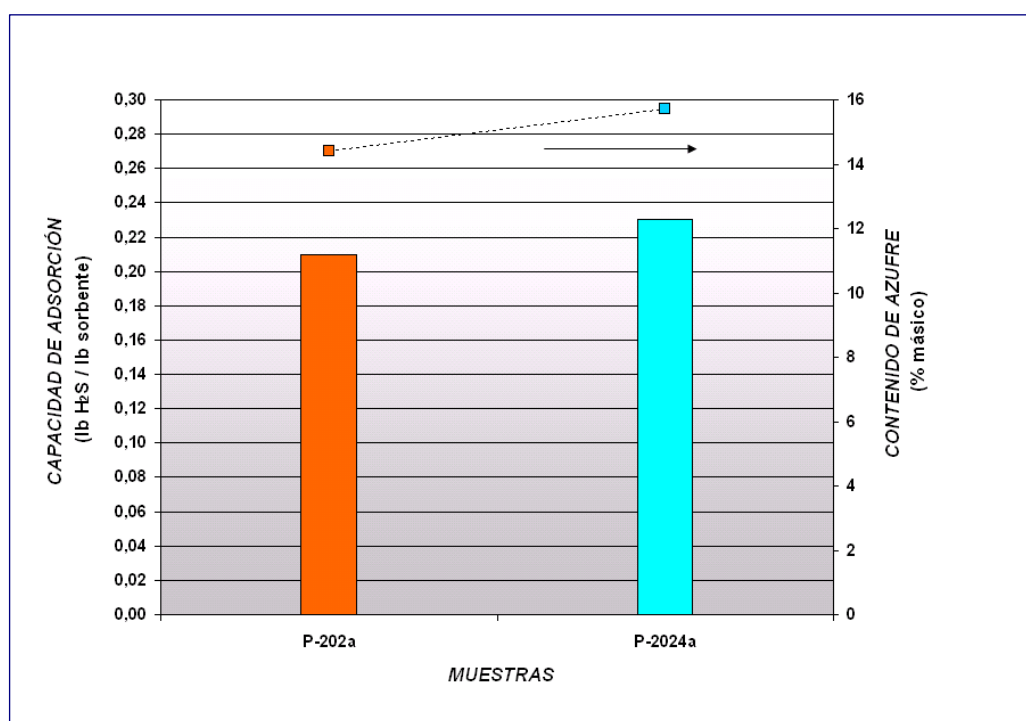


Figura 16. Capacidad de adsorción de H_2S y contenido de azufre de las pellas P-202a y P-204a gastadas

Como era de esperarse, el contenido de azufre en las pellas gastadas es superior en la muestra que posee mayor capacidad de adsorción, puesto que un incremento en la

capacidad de adsorción supone mayor reacción entre el mineral de hierro y el gas ácido y por tanto, se incrementa la cantidad de compuestos re reacción azufrados presentes en las pellas, posterior a la evaluación de la capacidad de adsorción.

- **Resistencia a la compresión**

La resistencia a la compresión es un indicativo de la carga máxima que puede soportar un sólido hasta fracturarse. Se mide aplicándole una fuerza creciente y conocida, necesaria para lograr la ruptura ^[48].

En el caso de las pellas con 5 % de vermiculita (P-202a) la carga de ruptura promedio fue 1,90 Kgf/pella, como se observa en la Tabla 15. Mientras que para las pellas con mezcla de aglomerantes, 5 % de vermiculita más 5 % de almidón (P-204a) dicho análisis no se pudo realizar, ya que éstas no alcanzaron, al menos, la carga mínima que permita realizar una medición la fuerza aplicada. Esto indica que estas pellas podrían ocasionar problemas operacionales durante su carga en las torres contactoras de endulzamiento con lechos sólidos, debido a su baja resistencia tenderían a formar finos, producto de la desintegración de las pellas.

Tabla 15. Resistencia a la compresión de las pellas P-202a

RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN [Kgf / pella]	
Máxima	3,30
Promedio	1,90
Mínima	1,04

Considerando los resultados anteriores, todo parece indicar que el empleo de vermiculita como aglomerante de las pellas P-202a, le confiere a éstas la resistencia mecánica que posiblemente permitiría su aplicación como lechos sólidos de endulzamiento, en las operaciones de acondicionamiento de gas natural.

- **Área superficial y macroporosidad**

A continuación, se presenta el contenido el área superficial y la macroporosidad de las pellas P-202a y P-204a calcinadas.

Tabla 16. Área superficial y macroporosidad de las pellas calcinadas

Análisis	P-202a	P-204a
Área superficial [m ² /g]	12,82	9,75
Macroporosidad [μm]	2,67	0,39

Como puede observarse, tanto el área superficial como la macroporosidad de las pellas P-202a es superior a la de las pellas P-204a, lo cual puede estar relacionado a que, en esta última, existe la presencia de almidón de maíz, en concentración del 5%, el cual actúa como un elemento sellante reduciendo la superficie expuesta del sólido.

A modo de comparación, se presenta en la Figura 22 la capacidad de adsorción de las pellas y el contenido de azufre de las pellas gastadas.

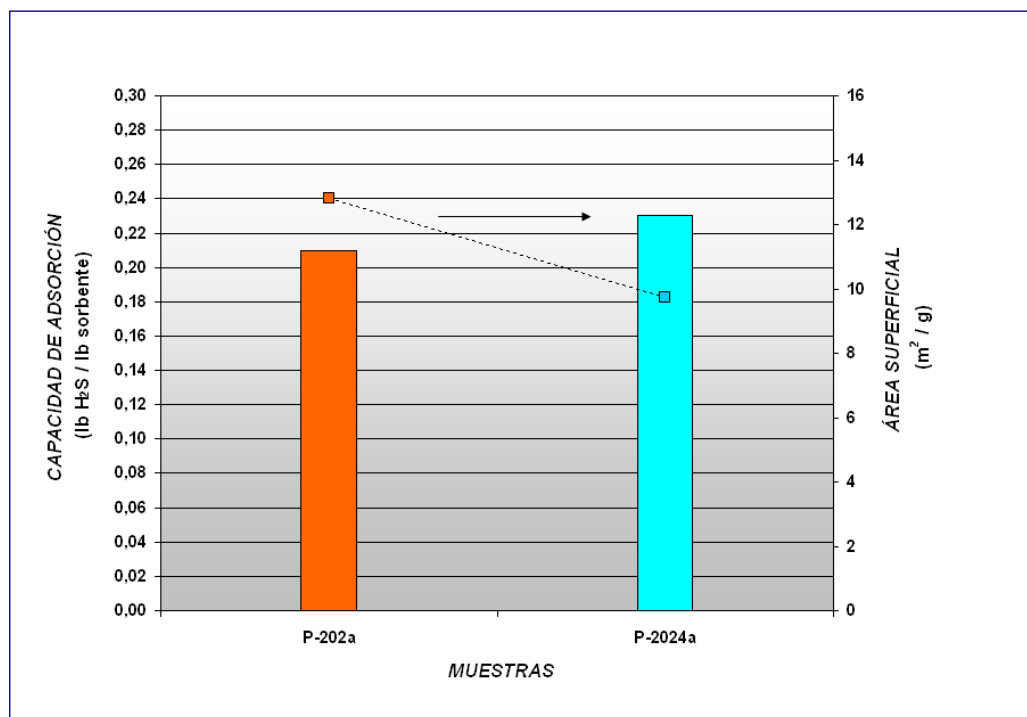


Figura 22. Capacidad de adsorción de H₂S y área superficial de las pellas P-202a y P-204a

Observando el gráfico mostrado, se esperaría que las pellas presentaran un área superficial cónsona con su capacidad de adsorción H₂S, es decir, una superficie expuesta mayor, daría mejor capacidad de adsorción. Sin embargo, este comportamiento no se observa, lo que indica que en el caso de las pellas mejoras en las propiedades texturales, como incrementar el área superficial no se traduce en aumento de la reactividad con el gas ácido, esto debido a el régimen difusional que controla el proceso de adsorción entre las pellas y el H₂S [25,45].

Es importante destacar, que el comportamiento observado coincide con estudios previos, en donde se demuestra que el área superficial y el volumen de poro no tienen una relación lineal con la capacidad de adsorción de los sorbentes sólidos basados en óxidos de hierro [49].

- **Análisis complementarios**

Como complemento a la caracterización de las muestras en estudio, se presenta para las pellas calcinadas, los resultados correspondientes a contenido de hierro y de metales, densidad real y densidad aparente.

Tabla 16. Análisis complementarios de la caracterización de las pellas

Análisis	P-202a	P-204a
Contenido de hierro [% másico]	45,93	43,51
Análisis de metales [ppm]	Ca= 2870 K= 400 Mg= 2050 Na= 347 P= 660	Ca= 2877 K= 393 Mg= 2085 Na= 350 P= 663
Densidad real [g/ml]	4,60	4,70
Densidad aparente [g/ml]	3,98	4,48

Como era de esperarse, el contenido de hierro es superior en las pellas -P202a, puesto que éstas poseen más cantidad de mineral de hierro en su composición, mientras que las pellas P-204a presenta mayor composición de otros metales, ya que dichas muestras tienen una cantidad superior de aglomerantes. El contenido de metales en ambas muestras se encuentra en el orden de partes por millón.

CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las conclusiones derivadas del presente Trabajo Especial de Grado:

- ✓ Mediante la preparación de forma manual de pellas de mineral de hierro se identificó a la vermiculita como un aglomerante que le confiere resistencia mecánica a las mismas.
- ✓ Para lograr una adecuada consolidación y compactación de las pellas es necesario utilizar cantidades mayores al 2,5 %p/p de vermiculita.
- ✓ Las pellas elaboradas de forma manual presentaron valores de capacidad de adsorción inferiores al umbral de aplicación definido, adicionalmente los resultados obtenidos no fueron reproducibles.
- ✓ El empleo de la vermiculita como aglomerante de las pellas de mineral de hierro durante la preparación manual, le confiere a éstas resistencia mecánica durante la reacción con el H₂S. Siendo las pellas con 2,5 % de vermiculita las que presentaron menos fracturas.
- ✓ A la temperatura de calcinación de 500°C se alcanza un máximo en la capacidad de adsorción de H₂S en las pellas elaboradas a partir del mineral de hierro FPF.
- ✓ Durante la preparación de pellas bajo condiciones controladas se observó que la vermiculita mostró mejor capacidad aglomerante del mineral de hierro en

comparación con el almidón, encontrándose que al mayor porcentaje de vermiculita utilizado se obtuvieron las condiciones óptimas de aglomerado, obteniéndose pellas vírgenes de alta esfericidad y buena consolidación.

- ✓ Las pellas elaboradas bajo condiciones controladas que presentaron mejor consolidación y compactación fueron las que contenían 5 % de vermiculita (pellas P-202a) y las de mezcla de aglomerantes 5 % de vermiculita más 5 % de almidón (pellas P-204a).
- ✓ Las pellas preparadas únicamente con almidón como aglomerante no alcanzaron una apropiada consolidación.
- ✓ La cantidad de agua añadida para aglomerar las pellas bajo condiciones controladas estuvo en el rango comúnmente utilizado para la peletización de minerales de hierro.
- ✓ Los mejores resultados de capacidad de adsorción fueron obtenidos por las muestras P-202a y P-204a, cuyos valores se encontraban dentro del umbral de aplicación definido.
- ✓ Todas las muestras presentaron variaciones en su coloración, de rojizo a negro, posterior a la evaluación de la capacidad de adsorción.
- ✓ Las pellas P-202a y P-204a no presentaron fracturas luego de la reacción con el H₂S.
- ✓ El efecto del tamaño de las pellas sobre su reactividad con el H₂S no fue notorio a las condiciones estáticas que fueron evaluadas.

- ✓ El valor más alto de conversión de H_2S por masa de sorbente obtenido después de los ensayos de capacidad de adsorción, fue el reportado para las pellas identificadas como P-202a.

- ✓ El proceso de remoción parece estar controlado por la cinética los primeros minutos y posteriormente puede limitarse por resistencias a la difusión del gas a través de la capa de producto formado, siendo el modelo de núcleo sin reaccionar el que mejor se ajusta al proceso de remoción de H_2S .

- ✓ El azufre solamente está presente, forma de sulfuros o azufre elemental, en las pellas gastadas, es decir, aquellas que han reaccionado con el H_2S .

- ✓ Las pellas con 5 % de vermiculita P-202a presentan resistencia a la compresión que permite su empleo en lechos de adsorción, mientras que las pellas con mezcla de aglomerantes, 5 % de vermiculita más 5 % de almidón, no soportan la carga mínima requerida para realizar dicho análisis.

- ✓ El área superficial y el volumen de poro de las pellas no presentan una relación lineal con la capacidad de adsorción de H_2S de las mismas.

RECOMENDACIONES

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

- ✓ Realizar pruebas de capacidad de adsorción a las pellas a escala piloto en condiciones dinámicas, a fin de estudiar el desempeño de las mismas con gases de producción que requieran la remoción de H₂S.
- ✓ Realizar un análisis fluidodinámico del proceso de remoción de H₂S empleando las pellas como sorbentes sólidos, que permita determinar la caída de presión en función del tamaño de las mismas.
- ✓ Profundizar en el efecto de la variación del diámetro de la pella durante el proceso de remoción de H₂S.
- ✓ Realizar un análisis morfológico de las pellas, mediante técnicas de microscopía electrónica que permita profundizar en las estructuras cristalinas.
- ✓ Evaluar alternativas de regeneración o aprovechamiento de las pellas gastadas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Oilfield Review. (2004). Un dinámico mercado global del gas. Invierno 2003/2004. Estados Unidos.
- [2] British Petroleum. (2008). BP Statistical Review of World Energy June 2007. Inglaterra.
- [3] Kohl A., Nielsen R. (1997) Gas Purification. Houston-Estados Unidos: Gulf Publishing Company. 1414 p.
- [4] Maddox, R. (1982). Gas Conditioning and Processing. Volume 4: Gas and Liquid Sweetening. Oklahoma: Campbell Petroleum Series. 379 p.
- [5] Viloría A. (2007). Aspectos tecnológicos para la valorización del gas natural. Curso de Postgrado de Ingeniería Química. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [6] Martínez, M. (2001). Endulzamiento de Gas Natural. Maracaibo: Ingenieros Consultores y Asociados C.A, 390 p.
- [7] PDVSA Intevep. (2006). Revisión bibliográfica de los antecedentes de la cadena de manufactura del producto tecnológico Intsorb. Documento Número INT-10925,2006. Los Teques: Ricaurte, M., González, Y., Román M., Viloría A.
- [8] Ministerio del poder popular para las industrias básicas y minería [pagina principal en Internet]. S.L: S.E c2005 [citado el 15 de Octubre 2006]. Disponible en: <http://www.ferrominera.com>.

- [9] Ricaurte, M. Román M., González, Y., Yoll R., Vilorio A. (2007). Nuevas rutas para la remoción de H₂S basadas en mineral de hierro como materia prima nacional. Trabajo no publicado. PDVSA Intevep, Los Teques.
- [10] Corpoven (1990) Ingeniería de Gas, Módulos I y II. Caracas.
- [11] Reglamento de la Ley Orgánica de Hidrocarburos Gaseosos (Decreto N° 840). (2000, Mayo 31). Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela, 5.471 (Extraordinario), Junio 05, 2000.
- [12] Gas Processors Suppliers Association (2004). Engineering Data Book. (12a ed). Estados Unidos: Gas Processors Suppliers Association.
- [13] Kidnay, A.; Parrish, W. (2004). Fundamentals of Natural Gas Processing. Houston: Taylor & Francis Group. 404 p.
- [14] COVENIN (2000). Gas natural. Características mínimas de calidad. Parte 2: gas de uso general para sistemas de transporte troncales de libre acceso. Norma COVENIN 3568-2:2000. Caracas.
- [15] Normas técnicas aplicables (NTA) para el aseguramiento de la calidad del gas natural en sistemas de transporte y distribución (Decreto 38.771). (2007, Septiembre 18). Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela.
- [16] Campbell, J. (2003). Technical Assistance Service for the Design, Operation and Maintenance of Gas Plants. Columbia: John Campbell Company. 432 p.
- [17] Balza, A. y otros (2007). Endulzamiento del gas natural. Trabajo no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.

-
- [18] HydrocarbonProcessing [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado el 15 de Julio 2008]. Disponible en: <http://www.hydrocarbonprocessing.com>.
- [19] Gas Research Institute. (200). H₂S scavenger process selection for natural gas treatment. Gas tips. Houston: Fisher, K.
- [20] Rodrigues, C. (2004). Estudio de la influencia del tratamiento térmico en lechos sólidos para la remoción del H₂S del gas natural. Trabajo Especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- [21] Cornell, R; Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Alemania: Weinheim; Wiley-Vch. 664 p.
- [22] Levenspiel, O. (1975). Ingeniería de las reacciones químicas. Barcelona: Reverte. 810 p.
- [23] PDVSA Intevep. (2001). Protocolo de Prueba de Demostración del Producto INTSORB. Documento Número INT-8953,2001. Los Teques: Rodrigues, R., Andrade, A.
- [24] PDVSA Intevep. (1996). Alternativas de disposición del Sulfatreat usado. Documento Número INT-STE-00398,96 Los Teques: Melchor, A.
- [25] Uribe, R. (2008). Estudio del proceso de remoción del H₂S contenido en el gas natural mediante el uso de sorbentes sólidos a base de mineral de hierro. Universidad central de Venezuela, Caracas.
- [26] Meyer, K. (1980). Pelletizing of Iron Ores. New York. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 420 p.

- [27] Brito E, Brito A (1986). Estudio y Peletizacion del Mineral de San Isidro “Finos Negros y sus Mezclas. Trabajo especial de grado. Instituto Universitario Politécnico Experimental de Guayana, Puerto Ordaz.
- [28] Barrios, F. Entrevista personal, diciembre 01, 2006.
- [29] Encarta [página principal de Internet].S.L, S.E; c2007 [citado el 20 de Agosto 2008]. Disponible en:

http://es.encarta.msn.com/encyclopedia_761554396/almid%C3%B3n.html.
- [30] Almidón [página principal de Internet].S.L, S.E; c2007 [citado el 20 de Agosto 2008]. Disponible en: <http://centros5.pntic.mec.es/ies.victoria.kent/Rincon-C/Curiosid/Rc-58.htm>.
- [31] Rosa-Brussin, M. Entrevista personal, octubre 10, 2008.
- [32] Vermiculita [página principal de Internet].S.L, S.E; c2007 [citado el 15 de Noviembre 2007]. Disponible en:
http://www.probicosl.com/index.php?option=com_content&task=view&id=80&Itemid=91.
- [33] Perlita y Vermiculita [página principal de Internet].S.L, S.E; c2007 [citado el 15 de Noviembre 2007]. Disponible en:
http://www.perlitayvermiculita.com/inter_1_2_1.html.
- [34] PDVSA Intevep. (2008). Preparación y evaluación de aglomerados de mineral de hierro como alternativa tecnológica para la remoción de H₂S. Documento Número INT-11753,2008. Los Teques: Ricaurte, M., Román M., Cano, J., González, Y., Yoll R., Viloría A.

- [35] Ricaurte, M. (2007, noviembre 04-09). Nuevas rutas para la remoción de H₂S basadas en mineral de hierro como materia prima nacional. Ponencia presentada en el I Congreso Internacional Científico Técnico de Ingeniería. Maracaibo: Universidad del Zulia.
- [36] PDVSA Intevep. (2007). Uso de aglomerados de mineral de hierro como alternativa para la remoción de gases ácidos. Documento Número INT-11327,2007. Los Teques: Román M., González, Y., Ricaurte, M., Yoll R., Vilorio A.
- [37] Micromeritics [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado el 15 de Julio 2008]. Disponible en:
http://www.micromeritics.com/products/tristar_overview.aspx
- [38] Bonaitech [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado 15 de Julio 2008]. Disponible en:
http://www.bonsaitech.com/pdf_upload/pdf_cat_3071.pdf.
- [39] UMA [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado el 15 de Julio 2008]. Disponible en: <http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>.
- [40] Panalytical [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado el 15 de Julio 2008]. Disponible en: <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=130>.
- [41] Bonsaiadvanced [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado 15 de Julio 2008]. Disponible en:
http://www.bonsaiadvanced.com/epages/BonsaiAdvanced.sf/es_ES/?ObjectPath=/Shops/Store.BonsaiAdvanced/Products/%22ACTIVA%20M%22

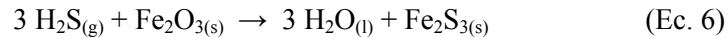
- [42] Micromeritics [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado 15 de Julio 2008]. Disponible en:
http://www.micromeritics.com/products/accupyc_overview.aspx.
- [43] Worcscale [página principal de Internet].S.L, S.E; c2008 [citado 15 de Julio 2008]. Disponible en: <http://www.worcscale.com/pdfs/TCD.pdf>
- [44] PDVSA Intevep. (2005). procedimiento para evaluar secuestrantes sólidos de gases ácidos en condiciones estáticas. Documento Número M-0432,2005. Los Teques: Castillo, L., García, J., Viloría A.
- [45] Viloría, A. entrevista personal, octubre 10, 2008.
- [46] Funindes USB. (2008). Formación de pellas vírgenes de mineral de hierro. Sartenejas: Molina, A.
- [47] Weissenborn, P. (1996). Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. *International Journal of Mineral Processing*, 47 (3-4): 197 - 211.
- [48] PDVSA Intevep. (2006). Especificaciones de la caracterización fisicoquímica de sólidos utilizados como secuestrantes para la remoción de H₂S de corrientes de gas natural. Documento Número M-0463,2006. Los Teques: Román M., González, Y., Ricaurte, M., Yoll R., Viloría A.
- [49] PDVSA Intevep. (2006). Nuevas rutas para la remoción de H₂S basadas en mineral de hierro como materia prima nacional. Documento Número INT-11125,2006. Los Teques: Román M., González, Y., Ricaurte, M., Yoll R., Viloría A.

ANEXOS

Anexo N° 1: Estimación teórica de las especies involucradas en la reacción entre las pellas y el H₂S

Para realizar la estimación de las especies involucradas en la reacción entre las pellas y el sulfuro de hidrógeno (H₂S) se tomó como base los resultados experimentales obtenidos de la evaluación de capacidad de adsorción de las pellas identificadas como P-202a, realizando las siguientes suposiciones:

- La reacción química que ocurre entre las pellas y el H₂S es la descrita en la Ecuación 6.



- Las pellas de mineral de hierro constituidas en su totalidad por hematita (Fe₂O₃), con una pureza del 100 %.
- La conversión del H₂S fue calculada a partir de los datos experimentales obtenidos durante la evaluación de capacidad de adsorción y partir de allí, es que se realiza la estimación teórica de las especies.

• Masa de H₂S dentro del reactor

La masa inicial y final de H₂S se calcula considerando las presiones inicial y final dentro del reactor y haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{M \cdot V \cdot P}{R \cdot T \cdot Z} \cdot d \quad (\text{Ec. A-1})$$

Donde:

m_{H_2S} : Masa de H_2S (lb)

M : Peso molecular del gas (34 g/mol)

V : Volumen de H_2S dentro del reactor (l)

P : Presión del gas dentro del reactor (psia)

R : Constante universal de los gases ((0,0821 atm·l/(mol·K))

T : Temperatura (K)

Z : Factor de compresibilidad (adim).

d : Factor de conversión (1,4966x10⁻⁴ atm·lbmol/(psia·mol))

Sustituyendo:

Masa inicial de H_2S → $m_{o\ H_2S} = 2,65 \cdot 10^{-3}$ lb (1,20 g)

Masa final de H_2S → $m_{f\ H_2S} = 7,94 \cdot 10^{-4}$ lb (0,36 g)

- **Reactivo limitante**

El reactivo limitante corresponde aquel que posea un número inferior de unidades estequiométricas, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$ue_i = \frac{m_{o_i}}{M_i \cdot ce_i} \quad (\text{Ec. A-2})$$

Donde:

ue_i : Unidades estequiométricas del compuesto i (adim)

m_{o_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 Ecuación 6 (adim)

Sustituyendo:

Para el H_2S : $m_o = 1,20$ g → $ue_{H_2S} = 1,07 \cdot 10^{-2}$

Para el Fe_2O_3 : $m_0 = 3,00 \text{ g} \rightarrow u_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1,87 \cdot 10^{-2}$

Como: $u_{\text{Fe}_2\text{O}_3} > u_{\text{H}_2\text{S}} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ reactivo limitante

- **Conversión del H_2S**

La conversión del H_2S se cálculo mediante la siguiente ecuación:

$$x_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{N_{o \text{H}_2\text{S}} - N_{f \text{H}_2\text{S}}}{N_{o \text{H}_2\text{S}}} \quad (\text{Ec. A-3})$$

Donde:

$x_{\text{H}_2\text{S}}$: Conversión del H_2S (adim)

$N_{o \text{H}_2\text{S}}$: moles iniciales H_2S (mol)

$N_{f \text{H}_2\text{S}}$: moles finales H_2S (mol)

- **Masa final teórica de las especies involucradas en la reacción entre las pellas y el H_2S**

Para el cálculo de la masa final de los compuestos involucrados en la reacción considerados en la Ecuación 6, se empleó la siguiente ecuación:

$$mf_i = mo_i \pm \frac{ce_i \cdot X_{\text{H}_2\text{S}} \cdot mo_{\text{H}_2\text{S}} \cdot Mi}{ce_{\text{H}_2\text{S}} \cdot M} \quad (\text{Ec. A-4})$$

Donde:

mf_i : Masa final del compuesto i (g)

mo_i : Masa inicial del compuesto i (g)

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

Sustituyendo:

Para $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow m_f = 1,68 \text{ g}$

Para $\text{Fe}_2\text{S}_3 \rightarrow m_f = 1,71 \text{ g}$

Para $\text{H}_2\text{O} \rightarrow m_f = 0,44 \text{ g}$

- **Masa solubilizada de H_2S en el agua presente en el autoclave**

Para estimar la cantidad el H_2S solubilizado en el agua se tomo se tomo como base la solubilidad reportada en el Manual de Ingeniero Químico, Perry (1998), empleando la siguiente ecuación:

$$ms_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{S \cdot mf_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Ec. A-5})$$

Donde:

$ms_{\text{H}_2\text{S}}$: Masa solubilizada de H_2S en el agua (g).

$M_{\text{H}_2\text{O}}$: Peso molecular del agua (18 g/mol)

$mf_{\text{H}_2\text{O}}$: Masa final del agua (g)

Sustituyendo:

$$ms_{\text{H}_2\text{S}} = 0.001 \text{ g}$$

En la siguiente tabla, se presenta a modo de resumen los cálculos antes descritos.

Tabla A-1. Masa de las especies involucradas en la reacción entre las pellas y el H_2S

CONDICIÓN	H_2S [g]	Fe_2O_3 [g]	Fe_2S_3 [g]	H_2O [g]
Inicial	1,20	3,0	-	-
Final	0,36	1,68	1,71	0,44