

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE SORCION DE H₂S POR COQUE DE PETROLEO FUNCIONALIZADO CON POLISACARIDOS NITROGENADOS EN SISTEMA DE MEDICION ESTATICO

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. De Abreu M, Gabriel A
Para optar al titulo
De Ingeniero de Petróleo

Caracas, Marzo 2018.

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE SORCION DE H₂S POR COQUE DE PETROLEO FUNCIONALIZADO CON POLISACARIDOS NITROGENADOS EN SISTEMA DE MEDICION ESTATICO

TUTOR ACADEMICO: Prof. René Rojas

TUTOR INDUSTRIAL: Msc. Xacvier Galindo

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. De Abreu M, Gabriel A
Para optar al titulo
De Ingeniero de Petróleo

Caracas, Marzo 2018.

DEDICATORIA

A dios por darme sabiduría y guiarme a la realización de esta meta.

A mi madre por todo ese apoyo incondicional y brindarme la oportunidad de estudiar esta carrera. Espero poder devolverte todo lo que has hecho por mí.

A mi padre quien de alguna forma con sus preguntas me ayudo a entender e indagar más respecto al mundo petrolero.

A mi hermano, quien me ayudo en muchas ocasiones desde que llegue a la ciudad de Caracas. Muchas gracias hermano.

A mi hermana por el apoyo y la ayuda que me brindaba los fines de semana cuando regresaba a casa.

A mis abuelas que siempre se preocupaban y velaban por sus nietos. Desde el paraíso en el que se encuentran, siempre al cuidado de mí; les dedico la culminación de esta meta, de la cual estoy seguro que estarían sumamente felices. Espero siempre sigan derramando bendiciones, para seguir cumpliendo muchos sueños más.

A mi familia en general por su ayuda, enseñanzas y cariño durante mi carrera

AGRADECIMIENTOS

A dios por haberme dado la fuerza para seguir en esta carrera a pesar de los tropiezos que se presentaron en una carrera difícil como ingeniería, poder haber alcanzado un sueño más.

A la UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA mi hogar a lo largo de esta carrera para formarme como profesional, así como a los profesores que contribuyeron a mi formación académica, por su valiosa dedicación al trabajo de docencia.

A mi tutor industrial Msc. Xacvier Galindo por su gran conocimiento compartido, su apoyo, humildad, tiempo y paciencia durante todo el desarrollo de este trabajo. Gracias por toda la ayuda.

A mi tutor académico Prof. René Rojas por haberme dado su apoyo y asesoría tanto en las materias, como en el laboratorio y en la tesis de grado, muchas gracias.

A mi madre Ana Marquina, a quien siempre le estaré agradecido por todo el apoyo y oraciones que me brindo desde el inicio de mi carrera. Gracias mamá.

A Orlando Peraza, quien es un segundo padre, por su apoyo, ayuda y colaboración durante mi carrera.

A Irina Romero por tu apoyo y cariño estos últimos meses en la culminación de mi tesis.

A mis compañeros y ahora colegas, con quienes compartí y disfrute hacer vida universitaria. Marcos Gil, María Guadalupe, Richard Córdoba, Yennifer Granados y Wensy Acosta.

A PDVSA-INTEVEP por haberme dado la oportunidad de realizar el estudio en sus instalaciones. Y al personal que labora en la gerencia de ambiente, que de alguna forma me prestaron su colaboración y asesoría.

De Abreu M, Gabriel A.

**EVALUACION DE LA CAPACIDAD DE SORCION DE H₂S POR
COQUE DE PETROLEO FUNCIONALIZADO CON
POLISACARIDOS NITROGENADOS EN SISTEMA DE
MEDICION ESTATICO**

Tutor Académico: Prof. René Rojas. **Tutor Industrial:** Msc. Xacvier Galindo.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería de Petróleo.
2018, 108 pág.

Palabras claves: Coque, H₂S, Microscopia electrónica de barrido, Carbón activado, Cinética de sorción.

Resumen: Se realizó el estudio del coque de petróleo funcionalizado con polisacáridos nitrogenados como material adsorbente de sulfuro de hidrógeno. El coque de petróleo fue modificado durante la etapa de activación con sales alcalinas a temperaturas de 400, 500 y 650°C. El resultado mostro un mayor desarrollo de porosidad a temperaturas menores de activación (400 °C), obteniendo la muestra Ac 4 la mayor área de superficie 82,10 m²/g. Posteriormente se realizó otra modificación del coque mediante la funcionalización con polisacáridos durante la etapa de oxidación a 350°C, obteniendo la muestra 18 Ox- comer la mayor área 82, 19 m²/g similar a la muestra activada. Sin embargo realizado el estudio de las capacidades de sorción, las muestras activadas de proporción 4:1, presentan mayor cantidad de sulfuro retenido por el coque modificado, siendo la muestra Ac 5 la que exhibe mayor capacidad de sorción de 77,17 mgH₂S/g y un área de 62,74 m²/g a 25°C, existiendo una cantidad de H₂S adsorbido en la superficie de la muestra por los grupos funcionales observados en el análisis de difracción. El estudio de selectividad realizado con mezclas de gases agrios (CO₂-H₂S), estableció la capacidad de sorción del coque modificado, ocurriendo tan solo en corrientes puras a altas concentraciones y con mayor eficiencia de remoción hasta temperaturas de 50 °C. Mediante el estudio cinético se estableció el modelo de pseudo segundo orden como el mejor modelo que representa los datos experimentales de sorción de H₂S. La constante cinética permitió determinar la energía de activación con un valor de 20 kJ/mol. Realizado el estudio tecno-económico, se determinó que el coque de petróleo modificado con sales alcalinas presenta bajos costos como material para el endulzamiento de corrientes de gases agrios, por lo que podría ser usado potencialmente como un buen precursor para la preparación de sorbentes.

INDICE GENERAL

| | |
|---|-----|
| RESUMEN..... | v |
| INDICE DE FIGURAS..... | x |
| INDICE TABLAS..... | xii |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPÍTULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN..... | 3 |
| 1.1.Planteamiento del problema..... | 3 |
| 1.2.Objetivos de la investigación..... | 5 |
| 1.2.1.Objetivo general..... | 5 |
| 1.2.2.Objetivos específicos..... | 5 |
| 1.3.ALCANCE..... | 5 |
| 1.4.JUSTIFICACIÓN..... | 6 |
| 2.CAPÍTULO II Marco teórico..... | 8 |
| 2.1.Antecedentes de la investigación..... | 8 |
| 2.2.Fundamentos teóricos..... | 10 |
| 2.3.Descripción cualitativa de un sólido poroso..... | 10 |
| 2.3.1.Clasificación de los poros de acuerdo a la disponibilidad a un fluido:..... | 10 |
| 2.3.2.Clasificación de los sólidos según su diámetro de poro..... | 11 |
| 2.4.Formas de adsorción..... | 11 |
| 2.4.1.Adsorción química o quimisorción..... | 11 |
| 2.4.1.1.Características de la quimisorción..... | 11 |
| 2.4.2.Adsorción física o fisorción..... | 12 |
| 2.5.Equilibrio de adsorción..... | 13 |
| 2.5.1.Isótera de adsorción..... | 13 |
| 2.5.2.Isóbara de adsorción..... | 13 |
| 2.5.3.Isoterma de adsorción..... | 14 |
| 2.5.4.Tipos de isotermas de adsorción..... | 14 |
| 2.5.4.1.Isoterma tipo I..... | 14 |
| 2.5.4.2.Isoterma tipo II..... | 15 |
| 2.5.4.3.Isoterma tipo III..... | 15 |

| | |
|---|----|
| 2.5.4.4. Isoterma tipo IV | 15 |
| 2.5.4.5. Isoterma tipo V | 15 |
| 2.6. Refinación del petróleo | 15 |
| 2.7. Procesos en la refinación del petróleo..... | 16 |
| 2.7.1. Destilación atmosférica..... | 16 |
| 2.7.2. Destilación al vacío..... | 16 |
| 2.7.3. Coquización | 16 |
| 2.8. Material de soporte (Coque) | 17 |
| 2.9. Etapas de formación del coque | 17 |
| 2.9.1. Tipos de coque de petróleo | 18 |
| 2.9.1.1. Coque de catalizador | 18 |
| 2.9.1.2. Coque regular | 18 |
| 2.9.1.3. Coque aguja | 18 |
| 2.9.1.4. Coque de recarburación | 18 |
| 2.10. Gas natural | 19 |
| 2.11. Límite de calidad del aire..... | 20 |
| 2.12. Límite de emisión de contaminante al aire | 21 |
| 2.13. Endulzamiento del gas | 21 |
| 2.14. Composición de gases ácidos..... | 21 |
| 2.14.1. Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)..... | 22 |
| 2.14.2. Dióxido de carbono (CO ₂) | 22 |
| 2.14.3. Otros gases de reacción acida | 23 |
| 2.14.3.1. El sulfuro de carbonilo (COS) | 23 |
| 2.14.3.2. Los mercaptanos (RSH)..... | 23 |
| 2.14.3.3. El disulfuro de carbono (CS ₂) | 24 |
| 2.15. Propiedades físicas y capacidades de capturas de diferentes adsorbentes | 24 |
| 2.15.1. Sulfatreat | 24 |
| 2.15.2. Gel de sílice..... | 25 |
| 2.15.3. Alúmina activada | 25 |
| 2.15.4. Zeolitas..... | 25 |

| | |
|--|----|
| 2.15.5. Carbón Activado | 26 |
| 2.16. Técnicas de caracterización | 26 |
| 2.16.1. Difracción de rayos x (DRX) | 26 |
| 2.16.2. Análisis de porosidad por método BET | 27 |
| 2.16.3. Análisis elemental | 28 |
| 2.16.4. Microscopia electrónica de barrido (MEB)..... | 29 |
| 2.17. Cinética de adsorción | 29 |
| 2.17.1. Modelo de pseudo-primer orden | 30 |
| 2.17.2. Modelo de pseudo-segundo orden | 30 |
| 2.17.3. Modelo de difusión intra-partícula..... | 31 |
| 2.18. Evaluación de la energía de activación | 32 |
| CAPÍTULO III METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN..... | 33 |
| 3.1. Tipo de investigación..... | 33 |
| 3.2. Diseño de la investigación | 33 |
| 3.3. Población y muestras | 34 |
| 3.4. Materiales..... | 34 |
| 3.5. Equipos utilizados | 35 |
| 3.6. Fases de la investigación..... | 38 |
| 3.6.1. Caracterización del coque de petróleo | 39 |
| 3.6.1.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)..... | 39 |
| 3.6.1.2. Energía dispersiva de rayos x (EDX)..... | 39 |
| 3.6.1.3. Análisis elemental (AE) | 39 |
| 3.6.2. Calcinación de sales alcalinas | 39 |
| 3.6.3. Proceso de activación del coque de petróleo..... | 40 |
| 3.6.4. Proceso de oxidación del coque de petróleo con polisacáridos | 40 |
| 3.6.5. Caracterización de las muestras activadas y oxidadas | 43 |
| 3.6.6. Evaluación de la capacidad de sorción de H ₂ S del coque de petróleo funcionalizado..... | 44 |
| 3.6.7. Caracterización de la muestra sulfurada | 44 |
| 3.6.8. Selectividad de sorción del coque funcionalizado con mezcla de gases agrios H ₂ S/CO ₂ | 45 |

| | |
|---|----|
| 3.6.9. Caracterización y evaluación de la selectividad de la muestra de la etapa anterior | 45 |
| 3.6.9.1. Análisis elemental (AE) | 45 |
| 3.6.9.2. Análisis de difracción de rayos x (DRX) | 45 |
| CAPÍTULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS | 46 |
| 4.1. Caracterización del coque de petróleo. | 46 |
| 4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB) | 46 |
| 4.1.2. Espectro EDAX | 48 |
| 4.1.3. Análisis elemental | 49 |
| 4.2. Calcinación de sales alcalinas. | 50 |
| 4.2.1. Análisis EDAX | 51 |
| 4.3. Proceso de activación del coque de petróleo | 51 |
| 4.3.1. Área superficial BET | 52 |
| 4.3.2. Análisis elemental (AE) | 55 |
| 4.3.3. Análisis por microscopia electrónica (MEB) | 56 |
| 4.3.4. Análisis EDAX | 57 |
| 4.3.5. Análisis DRX | 58 |
| 4.4. Caracterización de la muestra oxidada. | 58 |
| 4.4.1. Análisis superficial BET | 59 |
| 4.4.2. Análisis MEB | 62 |
| 4.4.3. Análisis EDAX | 64 |
| 4.4.4. Análisis de difracción de rayos x (DRX) | 65 |
| 4.5. Pruebas de sorción de H ₂ S del coque de petróleo modificado. | 66 |
| 4.5.1. Análisis termogravimétrico del quitosano desacetilado 85% y comercial. | 71 |
| 4.6. Selectividad de sorción del coque funcionalizado con mezclas de gases agrios H ₂ S/CO ₂ ... | 81 |
| 4.7. Proceso comercial de endulzamiento del gas natural. | 81 |
| 4.8. Consideraciones técnicas para la estimación del volumen de sorbente requerido para el procesamiento del gas natural. | 83 |
| CONCLUSIONES | 85 |
| RECOMENDACIONES | 87 |
| REFERENCIAS | 88 |

INDICE DE FIGURAS

Capítulo II

| | |
|--|----|
| Figura 1. Isostera de adsorción..... | 13 |
| Figura 2. Isóbara de adsorción..... | 13 |
| Figura 3. Isoterma de adsorción [14]..... | 14 |
| Figura 4. Balanza digital | 35 |
| Figura 5. Mufla de calentamiento..... | 36 |
| Figura 6. Reactor Bath..... | 37 |
| Figura 7. Controlador de temperatura..... | 37 |
| Figura 8. Esquema general de las actividades realizadas en la investigación..... | 38 |

Capítulo IV

| | |
|---|----|
| Figura 9. (A) Micrografía general del coque (SE), (B) Micrografía magnificada, (C Y D) Micrografía a detalle de la superficie del coque (SE)..... | 47 |
| Figura 10. Análisis elemental carbono y azufre del coque de petróleo..... | 49 |
| Figura 11. Patrón de difracción de polvo del biomineral natural (Conchas de Donax Denticulatus molidas y tamizadas) | 50 |
| Figura 12. Patrón de difracción de polvo del biomineral natural calcinado (Conchas de Donax Denticulatus molidas, tamizadas y calcinadas)..... | 51 |
| Figura 13. Isotermas de sorción de N ₂ en muestras activadas 2:1. | 52 |
| Figura 14. Isotermas de sorción de N ₂ en muestras activadas 4:1. | 53 |
| Figura 15. Influencia de la temperatura de activación en el área específica..... | 54 |
| Figura 16. Análisis elemental muestra Ac 4. | 56 |
| Figura 17. Imágenes de MEB (A, B y C) de la muestra Ac 4. | 56 |
| Figura 18. Difractograma de la muestra Ac 4. | 58 |
| Figura 19. Áreas de superficie de las muestras oxidadas. | 60 |
| Figura 20. Área de la muestra activada Ac 6 y posterior oxidación..... | 61 |
| Figura 21. Área de la muestra activada Ac 4 y posterior oxidación..... | 61 |
| Figura 22. Áreas específicas de muestras activadas y oxidadas. | 62 |
| Figura 23. Grupos de muestras que presentaron cambios en las áreas de superficies posteriores al proceso de oxidación. | 62 |
| Figura 24. Disminución del área de la muestra Ac 4 luego del proceso de oxidación..... | 63 |
| Figura 25. Incremento del área de la muestra Ac 6 luego del proceso de oxidación..... | 63 |

| | |
|---|----|
| Figura 26. Difractograma de la muestra 12 Ox-comer posterior a la oxidación..... | 65 |
| Figura 27. Difractograma de la muestra 4 Ox-comer posterior a la oxidación..... | 66 |
| Figura 28. Correlación de área superficial vs capacidad de sorción de H ₂ S en muestras activadas. | 68 |
| Figura 29. Correlación de área superficial vs capacidad de sorción de H ₂ S de muestras oxidadas. | 70 |
| Figura 30. Análisis termogravimétrico del polisacárido 85%..... | 72 |
| Figura 31. Análisis termogravimétrico del polisacárido comercial..... | 73 |
| Figura 32. Capacidad de sorción de muestras activadas y oxidadas. | 73 |
| Figura 33. Caída de presión de la muestra Ac 5 a través de un sistema estático. | 74 |
| Figura 34. Tiempo de saturación del coque de petróleo activado de la muestra Ac 5. | 75 |
| Figura 35. Cinética de sorción de H ₂ S según modelo de pseudo primer orden para el coque activado Ac 5..... | 77 |
| Figura 36. Cinética de sorción de H ₂ S según modelo de pseudo segundo orden para el coque activado Ac 5..... | 77 |
| Figura 37. Cinética de sorción de H ₂ S según modelo de difusión intra-partícula para el coque activado Ac5..... | 78 |
| Figura 38. Comparación de las constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden.79 | |
| Figura 39. Capacidad de sorción de H ₂ S de coque activado diferentes temperaturas..... | 80 |
| Figura 40. Proceso comercial de endulzamiento del gas natural [48]..... | 82 |

Apéndice

| | |
|---|----|
| Figura 41. Difractograma de la muestra activada Ac 1..... | 92 |
| Figura 42. Difractograma de la muestra activada Ac 3..... | 92 |
| Figura 43. Difractograma de la muestra activada Ac 6..... | 93 |
| Figura 44. Difractograma de la muestra oxidada 5 Ox-85. | 93 |
| Figura 45. Difractograma de la muestra oxidada 6 Ox-95. | 94 |
| Figura 46. Difractograma de la muestra oxidada 10 Ox-85. | 94 |
| Figura 47. Difractograma de la muestra oxidada 11 Ox-95. | 95 |

INDICE TABLAS

Capitulo II

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Diferencias entre adsorción física y química. | 12 |
| Tabla 2. Composición del gas natural en diferentes zonas geográficas de Venezuela. | 19 |
| Tabla 3. Límite de calidad del aire [18]. | 20 |
| Tabla 4. Límite de emisión de contaminantes al aire [18]. | 21 |
| Tabla 5. Propiedades del sulfuro de hidrógeno [20]. | 22 |
| Tabla 6. Propiedades físicas de materiales adsorbentes sólidos [13]. | 24 |

Capitulo III

| | |
|--|----|
| Tabla 7. Relación de masas a diferentes temperaturas de activación. | 40 |
| Tabla 8. Esquema de las variables para cada corrida del diseño experimental. | 41 |
| Tabla 9. Relación de masas de las muestras oxidadas y el tipo de polisacárido utilizado. | 42 |

Capitulo IV

| | |
|--|----|
| Tabla 10. Composición del coque de petróleo. | 48 |
| Tabla 11. Composición de conchas de bivalvo calcinadas. | 51 |
| Tabla 12. Influencia de la temperatura y proporción en peso coque: biomineral sobre el área superficial del coque de petróleo tratado. | 53 |
| Tabla 13. Composición de elementos de la muestra Ac 4. | 57 |
| Tabla 14. Propiedades texturales de muestras oxidadas. | 59 |
| Tabla 15. Composición de elementos de la muestra 17 Ox-95. | 64 |
| Tabla 16. Capacidad de sorción de H ₂ S en muestras activadas. | 67 |
| Tabla 17. Capacidad de sorción de H ₂ S en muestras oxidadas. | 69 |
| Tabla 18. Capacidad de sorción de los tipos de polisacáridos y coque de petróleo. | 71 |
| Tabla 19. Parámetro cinético de la sorción de H ₂ S sobre el coque activado Ac 5. | 76 |
| Tabla 20. Efecto de la temperatura sobre la cinética de sorción de H ₂ S del coque activado Ac 5. | 79 |
| Tabla 21. Selectividad de gases agrios H ₂ S/CO ₂ a 50 ppm en coques modificados en condiciones de 25°C y 60 psi. | 81 |
| Tabla 22. Comparaciones técnicas entre el coque de petróleo modificado Ac 5 y el secuestrante comercial sulfatreat para una corriente de gas natural a 1000 ppmv de H ₂ S. | 84 |

INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera, el sulfuro de hidrógeno (H_2S), se encuentra presente en todos los procesos de las diversas plantas operativas pues es parte del petróleo y el gas. El sulfuro de hidrógeno se libera de los hidrocarburos en forma gaseosa en la medida en que se le suministra calor, aunque en algunos casos por su afinidad molecular, como ocurre en las corrientes de propano, se requiere de métodos de absorción con sustancias tales como mono etanol amina (MEA) o di etanol amina (DEA) para su remoción. Cabe destacar que el azufre es parte importante de los hidrocarburos y que su cantidad determina la calidad de éste. El azufre normalmente se encuentra en el petróleo en proporciones del 0.03% al 5% [1]; entre menos azufre contenga un hidrocarburo más fácil será refinarlo, al contrario, entre más azufre contenga más costoso será su tratamiento. Estudios recientes muestran que distintos yacimientos petrolíferos de Venezuela generan importantes niveles de H_2S los cuales oscilan entre 50 ppm y 3%. [2].

Los métodos utilizados para el tratamiento de gases ácidos se suelen dividir en métodos secos y métodos por vía húmeda. Los primeros utilizan un sólido que retiene a los compuestos de azufre por adsorción química o física. Cuando el sólido está agotado, puede ser sometido posteriormente a procesos de regeneración. En los métodos por vía húmeda se suele utilizar la reacción química, generalmente de tipo ácido-base, de un líquido con el compuesto de azufre. Desde el punto de vista práctico se puede decir que los métodos por vía húmeda son muy eficaces porque permiten reducir las emisiones hasta niveles muy bajos (100 ppm) y muchos de ellos se encuentran en fase comercial; sin embargo, generan grandes cantidades de residuos y solamente son útiles a bajas temperaturas.

Por lo tanto existe una necesidad importante de desarrollar tecnologías o métodos que permitan mitigar los gases ácidos a bajos costos y que a su vez sean compatibles con el medio ambiente. Hoy en día, existen una gran variedad de materiales adsorbentes; entre ellos, destacan: zeolitas, glicoles, geles de sílice, alúmina activada, materiales

carbonáceos, carbonatos de metales alcalinos, óxidos metálicos, membranas poliméricas, polímeros hidrofílicos, materiales nanoadsorbentes, y diversos materiales compuestos (formulados por más de un material) ej. CaCl_2 y gel de sílice KSK [3]. Los materiales con gran éxito en la separación y captura de H_2S deben combinar no solo una gran capacidad de adsorción sino también una estructura porosa apropiada y una química superficial que facilite la adsorción selectiva de H_2S de la mezcla de gases. Considerando la aplicación a gran escala de carbones porosos en la captura de gases agrios, es importante tener presente el empleo de materiales autóctonos, económicos, de mínimo impacto ambiental y de baja capacidad corrosiva. En ese sentido PDVSA- INTEVEP propone el uso del coque de petróleo (en inglés, petroleum coke, abreviado como pet coke) que al ser un subproducto residual del proceso de mejoramiento y refinación del petróleo pesado y extra pesado en los llamados procesos de conversión profunda, representa un material promisorio por su alta disponibilidad, fácil transporte, bajo costo, y su habilidad de regeneración. La producción mundial de coque ha crecido un promedio de 4% interanual en los últimos 10 años y se estima que esta tendencia se mantendrá. En Venezuela se tiene una producción de aproximadamente 15.000 toneladas diarias de coque [4], la cual un 60% es colocada en el mercado internacional para la generación de electricidad, y en la producción de ánodos de carbón para la reducción de aluminio, mientras el 40% restante es utilizado en las industrias del acero e industrias químicas. En Venezuela, el coque es producido mayormente en el Complejo Refinador de Paraguaná (Cardón y Amuay, Estado Falcón) y el Complejo Petroquímico José Antonio Anzoátegui (Estado Anzoátegui) [4].

El aprovechamiento de una cantidad tan grande de coque para la preparación de materiales sorbentes de H_2S , reduciría el impacto de este producto en el medio ambiente y permitiría la valorización de este subproducto de la refinación, lo cual redundaría en la disminución de los costos de producción de materiales sorbentes, empleados en la remoción de gases ácidos.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En el presente capítulo se establecen los principios fundamentales que rigen la investigación, así como también se establece las relaciones causa efectos que se consideran objetos de estudio en la misma. Para ello se establecerán los principales parámetros que presuntamente afectan el resultado final del objetivo perseguido en la investigación. Siendo los principios básicos del reconocimiento de la problemática los siguientes: planteamiento del problema, objetivos de la investigación, alcances, justificación y limitaciones.

1.1 Planteamiento del problema

El H₂S representa uno de los mayores problemas asociados a la producción petrolera debido a las altas condiciones de riesgo que conlleva para la industria, el personal que labora en ella y el entorno. En los combustibles líquidos, el azufre está presente en diversas formas químicas, principalmente combinado en moléculas orgánicas tales como sulfuros, disulfuros y mercaptanos. Para removerlo del combustible líquido, el azufre es convertido en H₂S por reacción con el hidrógeno. El efecto del H₂S depende de la duración, la frecuencia y la intensidad de la exposición como también de la susceptibilidad del individuo. Los problemas asociados a la presencia de H₂S en las actividades de la industria petrolera puede centrarse en tres aspectos: (1) En primer lugar se puede señalar una serie de síntomas asociados al nivel de exposición de H₂S sufrido por la persona; si la exposición es a bajas concentraciones por pocas horas causa síntomas como: dolor de cabeza, náusea, pérdida de peso y otros síntomas debidos a daños cerebrales. Una exposición prolongada a concentraciones mayores de 250 ppm, causa edema pulmonar y neumonitis bronquial y a 500 ppm causa pérdida de conciencia y alta probabilidad de muerte [5], (2) En segundo lugar, el H₂S puede producir la tenso-corrosión sulfhídrica de los metales; dado que es un gas corrosivo, la producción de H₂S puede requerir costosos equipos de producción especiales, tales como tuberías de producción en acero inoxidable o componentes adicionales, (3) y

por último las consecuencias negativas ambientales que produce ya que es un precursor para la generación de lluvia acida, causando la contaminación del aire, agua y suelos.

Teniendo en cuenta que el sulfuro de hidrógeno es causante de daños a la salud, ente generador de lluvia acida, y de contribuir al deterioro de equipos y tuberías; es necesario buscar su mitigación o control. La tendencia general en la industria petrolera es la de capturar los gases agrios mediante procesos de absorción química empleando aminas como la monoetanolamina (MEA) o dietanolamina (DEA), pero la utilización de aminas además de su alto costo, posee varias desventajas significativas como son la evaporación y corrosividad, la degradación en presencia de oxígeno y especialmente la cantidad de energía necesaria para su regeneración.

De acuerdo a Sanz (2012), el carbón preparado a partir de coque de petróleo funcionalizado con grupos nitrogenados representa una opción o alternativa dentro del abanico de solidos sorbentes existentes en la actualidad. A fin de mejorar la capacidad de sorción de H_2S del coque de petróleo, se llevará a cabo la introducción de grupos nitrogenados básicos mediante oxidación térmica con un precursor polisacárido seguido de tratamiento pirolítico con sales alcalinas a fin de generar un mayor desarrollo de la estructura del poro. A partir del planteamiento del problema se ha formulado la interrogante que pretende ser respondida mediante la presente investigación, siendo esta la siguiente: ¿Cuál será la capacidad de sorción de H_2S de coque de petróleo funcionalizado con un polisacárido nitrogenado en un sistema de medición estático?

1.2 Objetivos de la investigación

1.2.1 Objetivo general

Evaluar la capacidad de secuestro de H₂S del coque de petróleo funcionalizado con un precursor nitrogenado en sistemas estáticos de sorción.

1.2.2 Objetivos específicos

- Modificar el coque de petróleo mediante oxidación térmica con polisacáridos nitrogenados de diferente pureza.
- Activar el coque de petróleo nitrogenado mediante calcinación a diferentes temperaturas utilizando sales alcalinas.
- Caracterizar el coque de petróleo funcionalizado y activado mediante las técnicas de análisis elemental, microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis BET.
- Evaluar la selectividad de sorción del coque de petróleo funcionalizado y activado en mezclas gaseosas de H₂S/CO₂.
- Evaluar la capacidad de sorción de H₂S del coque de petróleo funcionalizado y activado utilizando sistema estático de medición.

1.3 Alcance

La investigación se enfocará en la evaluación de la capacidad de sorción de H₂S y la selectividad en una mezcla gaseosa de H₂S/CO₂ del coque de petróleo retardado venezolano proveniente de los procesos de mejoramiento de crudo (coquización) del Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui (CIJAA). Para la funcionalización o dopaje de este sustrato carbonáceo, éste se someterá a oxidación térmica utilizando un

polisacárido nitrogenado de diferente grado de pureza y luego estas muestras serán activadas por tratamiento pirolítico con una sal alcalina en una mufla, utilizando una rampa de temperatura de 5 °C/min, en un intervalo de temperatura entre 400 y 650 °C. Igualmente será realizado un análisis de propiedades texturales antes y después de la activación del nitrógeno.

Para determinar las capacidad de captura de H₂S, se empleará un autoclave de 100 ml de capacidad y un flujo de H₂S a una concentración de 400 ppm y temperatura ambiente sobre el sólido, cuantificando la cantidad de H₂S secuestrado a través de la determinación de azufre retenido en el sólido por análisis elemental y caída de presión utilizando la ecuación de gases ideales.

1.4 Justificación

Hoy en día, la gran variedad de aplicaciones que presentan los coques de petróleo hace de estos materiales una alternativa novedosa para la remoción de gases ácidos, en comparación con los materiales utilizados en los procesos de química húmeda. Estos materiales exhiben un gran desarrollo de la estructura porosa, lo cual se debe a la penetración de agentes internos en la estructura del adsorbente y la eliminación de átomos de carbono por reacción, lo que resulta en la apertura y ensanchamiento de poros. Esto significa que los parámetros del tiempo de activación, temperatura y caudal juegan un papel en el desarrollo del área superficial. La capacidad de estas estructuras porosas de poseer sitios activos para la adsorción de H₂S, permite la incorporación de grupos funcionales al sorbente, mejorando la eficiencia de sorción de los gases agrios. Como consecuencia la utilización del coque de petróleo representa una opción para aumentar su valor como material adsorbente ayudando a disminuir la emisión de gases nocivos.

La fuerte dependencia del petróleo el cual se encuentra presente, sin excepción, en cada artículo de uso cotidiano de nuestra vida, su abundancia, su calidad energética, su facilidad de extracción y su versatilidad para transformarse en miles de productos, nos ha posibilitado lograr un nivel de vida y confort sin precedentes en la historia del

hombre. En consecuencia, la producción de crudos y derivados se incrementará anualmente, y a su vez la cantidad de H₂S proveniente de los procesos de mejoramiento antes descritos. El potencial de las tecnologías de captura de H₂S para reducir estas emisiones, proporcionará mayor seguridad en las instalaciones así como la disminución de su impacto sobre el medio ambiente.

Es por ello que el presente trabajo tiene la finalidad de evaluar un agente secuestrante de bajo costo, obtenido en gran cantidad de los procesos de mejoramiento de crudos (coque), ayudando al control, mitigación y almacenamiento del H₂S proveniente de los procesos de producción y mejoramiento de hidrocarburo de la industria petrolera.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan los conceptos y definiciones propias del tema que se desea abordar a partir de la investigación bibliográfica realizada. Previamente se presentan los antecedentes y fundamentos por los cuales se rige esta investigación.

2.1 Antecedentes de la investigación

A continuación se presentan los trabajos más relevantes cuyos objetivos se relacionan de forma directa o indirecta con los de esta investigación y que constituyen la base de la misma.

Zhang y col., (2006) en su trabajo investigativo prepararon un adsorbente a base de coque de petróleo con alto contenido de azufre (4,8 % m/m), para la adsorción del metano; estudiando los efectos de los parámetros de activación (temperatura y tiempo de activación), además de la estructura del poro del adsorbente sobre la capacidad de sorción de los sólidos, con capacidades de almacenamiento entre 0,125 y 0,174 g/g (gramos de CH₄ por gramos de adsorbente). La mayor adsorción de metano (CH₄) fue obtenido en una proporción KOH/coque de 5:1, aunque el volumen de entrega durante la desorción fue muy bajo. Sin embargo los análisis mostraron que el alto contenido de azufre en el coque de petróleo fue removido por la activación química y el sulfuro contenido en el adsorbente sintetizado fue relativamente bajo (0,18 % m/m) por lo que el posible efecto negativo del azufre sobre la capacidad del adsorbente es poco. En este sentido, el sólido podría ser usado potencialmente como un buen precursor para preparar una alta calidad de adsorbentes a bajo costos [6].

Wang y col., (2014) modificaron un carbón activado a base de coco con dióxido de manganeso (MnO₂), caracterizándolo mediante técnicas de difracción de rayos x (DRX), análisis de porosidad por el método BET, adsorción y desorción de N₂ y microscopia (MEB). Una mezcla de H₂S y N₂ fue usada para evaluar el rendimiento del adsorbente en un lecho de adsorción fijo para remoción de H₂S. Los resultados

mostraron que el área superficial disminuyó con la adición del dióxido de manganeso desde $580 \text{ m}^2/\text{g}$ a $390,9 \text{ m}^2/\text{g}$ debido al cambio en la morfología de los canales del poro. Pero una adecuada remoción de H_2S fue obtenida con la adición del manganeso en una proporción 1:1 y secado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. La temperatura de adsorción fue de 40°C con una tasa de flujo de gas de $20\text{ml}/\text{min}$, obteniendo una capacidad de $118,1 \text{ mg}/\text{g}$ en comparación con el carbón activado sin modificación de $17,2 \text{ mg}/\text{g}$ con una cinética de adsorción de H_2S ajustada al modelo de Bangham [7].

Ruizhu y col., (2014) propusieron la utilización de coque de petróleo modificado con urea (NH_3) y activado con KOH para la sorción de CO_2 . Dependiendo de las condiciones de preparación, el carbón resultante muestra un alto desarrollo de porosidad, con áreas superficiales entre 1239 y $2300 \text{ m}^2/\text{g}$. Se observó que la incorporación de grupos nitrogenados tiene un efecto de mejorar la capacidad de sorción y selectividad del material. Las muestras reportaron una alta capacidad de adsorción a distintas proporciones debido a la sinergia entre la microporosidad y el contenido de nitrógeno, con un valor de capacidad de sorción que oscila entre $3,32$ y $4,4 \text{ mmol}/\text{g}$ a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente [8].

Mochizuki y col., (2015) plantearon la utilización de carbón activado a base de coque de petróleo con alto contenido de azufre ($5,1$ - $5,4\%$ m/m); activado químicamente con KOH ; para la adsorción de amoníaco (NH_3) y sulfuro de hidrógeno (H_2S). Se obtuvo una estructura del poro la cual fue promovida con el incremento de la temperatura de activación y las proporciones de KOH/coque . La cantidad de amonio fue adsorbido rápidamente a 873 K pero disminuyó con el incremento de KOH/coque a temperaturas de (973 - 1073) K . La adsorción de H_2S se produjo lentamente y fue incrementándose con la tasa de KOH/coque alcanzando un valor de capacidad de adsorción de $3 \text{ mmol H}_2\text{S} / \text{g}$ (mili-moles de H_2S por gramos de carbón activado). Igualmente la adsorción de H_2S estuvo relacionada con las superficies microporosas, determinando que los grupos funcionales no influyen significativamente en la adsorción [9].

2.2 Fundamentos teóricos

En esta sección se definen los términos, conceptos y características referentes al tema de esta investigación.

Unos de los términos más usados en este trabajo de investigación es el término adsorción, que describe originalmente la condensación de gas sobre la superficie libre en contraste a la penetración de masa en un sólido, lo cual es llamado absorción. Esta distinción entre los dos procesos ha tendido a desaparecer. Hoy en día, la obtención de gas por materiales porosos es comúnmente referida como adsorción o simplemente **sorción**, independientemente del mecanismo físico que tenga lugar [10]. La fase o material que adsorbe se conoce como “**adsorbente**”, mientras que la sustancia adsorbida en la superficie del adsorbente se define como “**adsorbato**”.

2.3 Descripción cualitativa de un sólido poroso

Cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso.

2.3.1 Clasificación de los poros de acuerdo a la disponibilidad a un fluido:

- Poros cerrados: totalmente aislados de sus vecinos. Influyen propiedades macroscópicas como la densidad, resistencia mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos como flujo de fluidos y sorción de gases.
 - Poros abiertos: poseen canales continuos de sorción con la superficie externa del material.
- **Las geometrías más frecuentes de los poros son:**
 - Poros cilíndricos.
 - Poros en forma de rendija o hendidura (en carbones activados y arcillas).

- Espacios entre esferas de sólidos conectadas (en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles).
- Poros en forma de bote de tinta (ink-bottle shaped), el cuerpo del poro es mayor que su boca [11].

2.3.2 Clasificación de los sólidos según su diámetro de poro

Según IUPAC los poros se clasifican en:

- Macroporos: diámetro de poro > 50 nm
- Mesoporos: diámetro de poro entre 2-50 nm
- Microporos: diámetro de poro < 2 nm

2.4 Formas de adsorción

2.4.1 Adsorción química o quimisorción

Se produce cuando los enlaces entre el adsorbente y adsorbato son de naturaleza química, preferiblemente covalente que hacen perder movilidad a las moléculas de adsorbato como consecuencia de la formación de compuestos de superficie; esta particularidad hace que la adsorción química sea localizada e irreversible. En la quimisorción el calor molar de adsorción es del orden de una reacción química entre 80-200 kJ/mol [12].

2.4.1.1 Características de la quimisorción

- Hay especificidad, solo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.

- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
- La quimisorción requiere el suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación), es decir, es un proceso activado no espontáneo.

2.4.2 Adsorción física o fisisorción

Se produce cuando las fuerzas de interacción entre el adsorbato y el adsorbente son semejantes a las que causan la condensación de gases en líquidos. Es la forma más simple de adsorción y es debida a fuerzas débiles atractivas, particularmente las denominadas fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o dipolo-dipolo, con energías que van de 10 a 20 KJ/mol. La adsorción física puede involucrar la formación de capas multimoleculares, y puede ocurrir encima de una monocapa quimisorbida, pudiendo ser reversible. En la tabla 1 se establecen las diferencias entre las formas de adsorción [12].

Tabla 1. Diferencias entre adsorción física y química.

| Adsorción física | Adsorción química |
|---|--|
| Bajo calor de adsorción | Alto calor de adsorción |
| No específica | Altamente específica |
| Formación de mono o multicapa | Formación de monocapa |
| Rápida y reversible | Puede ser lenta e irreversible |
| Sin disociación de las moléculas adsorbidas | Puede existir disociación de especies adsorbidas |
| No hay transferencia de electrones, pero puede tener lugar una polarización del adsorbato | Hay transferencia de electrones, formando enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie del adsorbente |

2.5 Equilibrio de adsorción

Existen tres métodos de representación gráfica de los datos de equilibrio de adsorción:

- Isótera de adsorción
- Isóbara de adsorción
- Isoterma de adsorción

2.5.1 Isótera de adsorción

La presión del gas adsorbido se representa frente a la temperatura para diferentes valores de volumen constante (Figura 1).

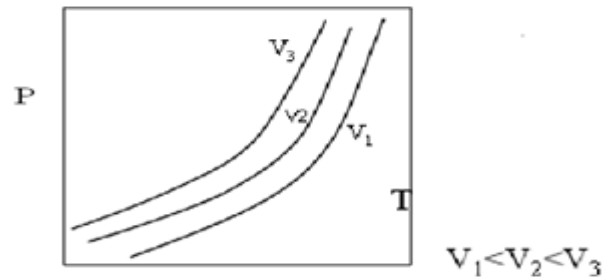


Figura 1. Isótera de adsorción.

2.5.2 Isóbara de adsorción

El volumen se grafica a diferentes temperaturas para diferentes valores de presión parcial constantes (Figura 2).

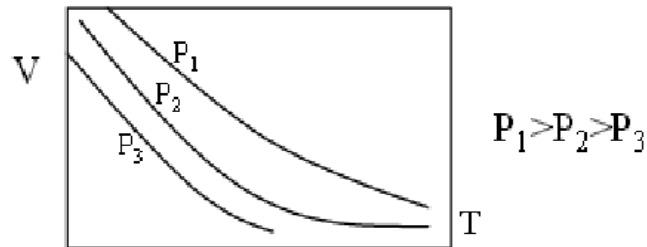


Figura 2. Isóbara de adsorción.

2.5.3 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción (también llamada isoterma de sorción) describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie (de modo más general sobre una superficie límite) a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (sorbato) como una función del material presente en la fase gas o en la disolución [14].

Las isotermas como son medidas bajo condiciones existentes pueden proporcionar información cualitativa acerca del proceso de adsorción, y también dar información de la fracción de superficie cubierta.

2.5.4 Tipos de isotermas de adsorción

Según Brunauer (1945) se distinguen cinco tipos de isotermas de adsorción que difieren entre sí por la naturaleza tanto del gas-adsorbato como del substrato-sólido (Figura 3).

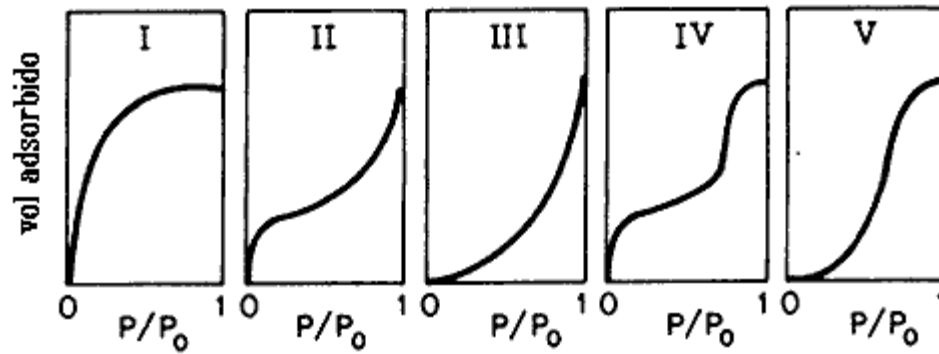


Figura 3. Isoterma de adsorción [14].

2.5.4.1 Isoterma tipo I

Se caracteriza en que el volumen adsorbido alcanza un valor máximo a presiones relativas intermedias volviéndose de esta manera independiente de la presión, produciendo la formación de una capa superficial de espesor monomolecular.

2.5.4.2 Isoterma tipo II

Es típica de la formación de una capa de adsorbato que está constituida por varias capas monomoleculares. Se produce esta forma cuando el adsorbente carece de poros.

2.5.4.3 Isoterma tipo III

Se obtiene cuando la cantidad de gas adsorbido se incrementa sin límites hasta que su saturación relativa es uno, el adsorbente carece de superficie interna siendo el calor de adsorción bajo.

2.5.4.4 Isoterma tipo IV

Es una variación de la tipo II, pero con una formación multicapas finitas correspondientes al llenado completo de los capilares.

2.5.4.5 Isoterma tipo V

Es una ligera variación de la tipo III, con la diferencia que el adsorbente debe ser poroso para que a medida que la presión tiende a P^0 se produzca condensación capilar.

2.6 Refinación del petróleo

La refinación del petróleo consiste en el empleo de sustancias químicas, uso de catalizadores, temperatura y presión para separar y combinar los tipos básicos de moléculas de hidrocarburos que se hallan de forma natural en el petróleo crudo; transformándolas en moléculas similares a través de destilaciones [15].

La refinación transforma el crudo en diversos productos y le da el valor definitivo, ya que esto define el rendimiento y la clase de productos que se va a obtener. La refinación del crudo venezolano tiene una extensa serie de derivados como: gasolinas, naftas, querosén, combustibles pesados, diésel, gasóleo, lubricantes, parafinas, asfaltos, gas de refinería, coque y azufre. En los cuales muchos de los elementos presentes en las fracciones del crudo representan fuentes de contaminación por lo que

se han ido realizando modificaciones en los procesos de refinación, lo que implica un aumento en la cantidad del catalizador a utilizar o la creación de catalizadores con múltiples funciones que puedan sustituir los que se encuentran actualmente en uso.

2.7 Procesos en la refinación del petróleo

2.7.1 Destilación atmosférica

El crudo desalinizado se precalienta utilizando calor recuperado del proceso. Después pasa a un calentador de carga de crudo de caldeo directo de allí a la columna de destilación vertical, justo por encima del fondo, a presiones ligeramente superiores a la atmosférica y temperaturas comprendidas entre 343 °C y 371°C para evitar el craqueo térmico que se producirá a temperaturas superiores. Las fracciones ligeras e intermedias son extraídas y enviadas a otras unidades para su posterior proceso, tratamiento, mezcla y distribución [15].

2.7.2 Destilación al vacío

Proporcionan la presión reducida necesaria para evitar el craqueo térmico al destilar el residuo proveniente de la torre atmosférica. Por lo común las torres de vacío se utilizan para separar productos de craqueo catalítico del residuo sobrante. Así mismo, los residuos de vacío pueden enviarse a un proceso de coquización. [16]

2.7.3 Coquización

La coquización es un proceso de mejoramiento severo de crudo basado en el craqueo térmico utilizado para obtener gasolina de destilación directa y diversas fracciones de destilación intermedia. En este proceso el hidrógeno de la molécula de hidrocarburo se reduce de forma tan completa, que el residuo es una forma de carbono casi puro, denominado coque de petróleo. Los dos procesos más comunes de coquización son la retardada y la continua, que dependiendo del mecanismo de reacción, el tiempo, la temperatura y el crudo de partida, producen distintos tipo de coque [15].

2.8 Material de soporte (Coque)

El coque es un sólido rico en carbono (90-95% en peso) y de alto poder calorífico con un bajo contenido de humedad y cenizas. Su estructura interna consta de un arreglo de cristales grafiticos y amorfos, de formas, orientaciones y tamaños diferentes, atravesados por cavidades cuyas dimensiones varían de acuerdo con la pureza y condiciones del proceso de generación [15].

2.9 Etapas de formación del coque

Las diferentes estructuras del coque obedecen a las etapas de formación y a la sección en la cual este se ha depositado. En general se proponen tres etapas, que explican la formación de estos depósitos de carbono durante la pirolisis de hidrocarburos.

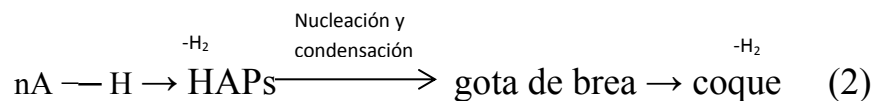
➤ Etapa 1

Consiste en reacciones catalizadas por metales, por ejemplo hierro y níquel, formando compuestos intermedios como los carburos metálicos. El coque resultante es tipo filamentososo con 1-2 % en peso del metal.



➤ Etapa 2

Involucra compuestos aromáticos polinucleares (HAPs) como intermediarios para la formación del coque. Estos compuestos sufren reacciones de nucleación y condensación generando las gotas de brea. Estas se adhieren a la superficie y se descomponen para formar hidrógeno y coque.



➤ Etapa 3

Ocurre el crecimiento de la depositación del coque debido a las reacciones de las microespecies (compuestos azufrados y acetilénicos) y los radicales libres sobre las

superficie del coque ya formado. El acetileno reacciona con radicales superficiales para formar anillos de tipo aromáticos, los cuales se deshidrogenan produciendo más coque y más radicales superficiales que permiten reacciones adicionales con microespecies, formando una reacción en cadena que puede formar compuestos de alto peso molecular [15].

2.9.1 Tipos de coque de petróleo

Los distintos tipos de coque pueden clasificarse según las características de los residuos de partida, entre ellos tenemos:

2.9.1.1 Coque de catalizador

También llamado coque combustible. Es el coque de peor calidad, se obtiene a partir del crudo mejorado en plantas de refinación y de residuos de vacío. Es un coque con alto porcentaje de azufre y metales. Posee un alto poder calorífico siendo una buena opción generadora de energía, pero a nivel ecológico plantea serios inconvenientes.

2.9.1.2 Coque regular

Se forma a partir de los residuos de vacío tras un tratamiento a 1300°C. Presenta gran porosidad, con un contenido de azufre y metales moderado. Se usa en la fabricación de ánodos de carbono para producir aluminio metálico por electrolisis.

2.9.1.3 Coque aguja

Se obtiene a partir de alimentaciones altamente aromáticas con bajo contenido en asfáltenos e impurezas. Es el coque con mayor calidad debido a su alto ordenamiento estructural (cristalino). Es utilizado en la fabricación de electrodos.

2.9.1.4 Coque de recarburación

Es un residuo de la pirólisis de residuos aromáticos muy limpios, por lo que el contenido de impurezas es muy bajo, especialmente azufre y nitrógeno. Este tipo de coque es comercializado en acererías, para ajustar el cometido de carbono de los aceros [15].

2.10 Gas natural

Es una mezcla de hidrocarburos gaseosos ligeros que se extrae bien sea de yacimientos independientes (gas no asociado) o junto a yacimientos petrolíferos (gas asociado), conformado principalmente por metano con cantidades menores de etano, propano, butano, pentano, hexano y heptano. Entre las diversas impurezas del gas natural se encuentran: CO₂, H₂S, COS, CS₂, mercaptanos, sulfuros, bisulfuros, H₂O e hidrocarburos pesados. En la tabla 2 se muestra la composición del gas natural en diversas zonas del país [17].

Tabla 2. Composición del gas natural en diferentes zonas geográficas de Venezuela.

| Componentes | Occidente (Asociado) | Guárico (Libre) | Oriente (libre) | Oriente (Asociado) | Costa Afuera (Libre) |
|----------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| Metano % (v/v) | 73,1 | 90,6 | 76,9 | 75,1 | 90,5 |
| Etano % (v/v) | 11 | 2,6 | 5,8 | 8 | 5 |
| Propano % (v/v) | 6 | 1,1 | 2,5 | 4,6 | 2,2 |
| i-Butano % (v/v) | 1,1 | 0,4 | 0,5 | 0,9 | 0,4 |
| n-Butano % (v/v) | 1,9 | 0,2 | 0,6 | 1,1 | 0,7 |
| i-Pentano % (v/v) | 0,6 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| n-Pentano % (v/v) | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| Hexano % (v/v) | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Heptano % (v/v) | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,2 |
| Dióxido de carbono % (v/v) | 4,40 | 4 | 12,5 | 9,2 | 0,2 |
| H ₂ S (ppm) | 6 a20000 | 50 | 0 | 0-30 | 0 |
| Poder Calorífico (kcal/m) | 11314,92 | 9425,42 | 9161,75 | 10015,73 | 10093,61 |

Las sustancias indeseables se deben eliminar del gas antes de su comercialización, para lo cual existen normativas de calidad de gas que especifican las cantidades

permitidas en cuanto a sustancias contaminantes. Las razones para remover los contaminantes del gas natural son:

- Seguridad del proceso que se realiza
- Control del proceso de corrosión
- Especificaciones de los productos producidos en un proceso
- Impedir la formación de hidratos
- Disminuir los costos del proceso de compresión
- Satisfacer la legislación ambiental

El ente encargado de velar el cumplimiento de las leyes ambientales es el Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales, el cual tiene por objeto establecer normas para la calidad del aire, prevención y control de la contaminación atmosférica por emisiones gaseosas de fuentes fijas y móviles, estableciendo normas para el control de la contaminación a través del decreto 638. Para efectos de estas normas se establecen los límites de calidad y de emisión de contaminantes al aire

2.11 Límite de calidad del aire

Es la concentración máxima de un contaminante en el aire ambiental, aceptable para proteger la salud y el ambiente. En la tabla 3, se muestra el límite del sulfuro de hidrógeno (H_2S) permitido por el ministerio de ambiente y recursos naturales.

Tabla 3. Límite de calidad del aire [18].

| Contaminante | Límite (mg/m^3) | Porcentaje excedencia en lapso de muestreo | Periodo de medición (horas) |
|---------------------------------|---------------------|--|-----------------------------|
| Sulfuro de hidrógeno (H_2S) | 20 | 0,5% | 24 |

2.12 Límite de emisión de contaminante al aire

Es la concentración máxima de emisión permisible de un contaminante en el aire, descargado a la atmosfera a través de una chimenea o ducto, establecida para proteger la salud y el ambiente. En la tabla 4 se muestra la concentración máxima de emisión para el H₂S permitida por el ministerio de ambiente y recursos naturales.

Tabla 4. Límite de emisión de contaminantes al aire [18].

| Contaminante | Actividad | Existentes (mg/m ³) | Nuevas (mg/m ³) | Observaciones |
|---|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S) | Baterías de coque | 2000 | 2000 | También en preparación de subproductos |
| | Refinación de petróleo | 7,5 | 5 | Tanques de almacenamiento de azufre líquido. Tanques de almacenamiento de productos provenientes de conversión profunda. Plantas Claus |

2.13 Endulzamiento del gas

Es el proceso mediante el cual se ajusta el contenido de gases ácidos H₂S y CO₂ de la corriente de gas, a valores permitidos por especificación, generalmente del ente regulador competente con el objetivo que cumpla con los requerimientos establecidos nacional e internacionalmente para su transporte, comercialización y distribución. Por tal motivo han desarrollado un gran número de procesos de endulzamiento caracterizados por el tipo de adsorbente empleado.

2.14 Composición de gases ácidos

Los gases ácidos están constituidos principalmente por sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de carbono, los cuales están presentes en el gas natural o en otras corrientes

gaseosas. También se le llama gas de cola. Para varios autores el termino gas ácido está relacionado o es aquel que contiene una cantidad apreciable de sulfuro de hidrógeno o mercaptanos.

2.14.1 Sulfuro de hidrógeno (H₂S)

El sulfuro de hidrógeno, denominado también ácido sulfhídrico, gas sulfhídrico, hidrógeno sulfurado. Es un gas más pesado que el aire, inflamable, incoloro, tóxico y odorífero. Su olor es típico de materia descompuesta, como huevos podridos. Los crudos desde su yacimiento contienen contaminantes en los que se encuentra el azufre, el cual al combinarse con moléculas de hidrógeno conforma el ácido sulfhídrico. El sulfuro de hidrógeno se libera de los hidrocarburos a medida que se le suministra calor, en algunos casos por su afinidad molecular existe en las corrientes de propano por lo que se requiere métodos de adsorción para su remoción [19]. En la tabla 5 se definen las propiedades del H₂S.

Tabla 5. Propiedades del sulfuro de hidrógeno [20].

| Propiedades Características | Valores |
|-------------------------------------|---------|
| Peso molecular (g/mol) | 34,08 |
| Densidad (g/Lgas) | 1,36 |
| Punto de fusión (°C) | -80,20 |
| Punto de ebullición (°C) | -60,28 |
| Solubilidad en agua (40°C)(g/100ml) | 0,25 |

2.14.2 Dióxido de carbono (CO₂)

El dióxido de carbono es un gas inodoro, incoloro, ligeramente ácido y no inflamable. Es soluble en agua cuando la presión se mantiene constante. Es una molécula de geometría lineal conformado por un átomo de carbono ligado a dos átomos de oxígeno, de la forma O = C = O.

A pesar de que a temperatura y condiciones ordinarias se encuentra en forma gaseosa, puede solidificarse si se somete a temperaturas inferiores de -79° C, y licuarse cuando se disuelve en agua. El CO₂ se descompone al calentarlo intensamente por encima de

2000° C, produciendo humos tóxicos de monóxido de carbono, y reaccionando violentamente con bases fuertes y metales alcalinos. De hecho, algunos polvos metálicos formados por magnesio, circonio, titanio, aluminio, cromo y manganeso, pueden ignitar y explotar cuando se calientan en presencia de dióxido de carbono [21].

Con respecto a los complejos industriales, el sector energético es responsable de la mayor parte de las emisiones de dióxido de carbono con un 91,8 % del total, y dentro del mismo, el sector transporte emite el 29,9 %, debido fundamentalmente a la quema de gas, gasolina y otros derivados del petróleo. La industria del cemento y las plantas de incineración de residuos representan el 6,4 % del total emitido, y como fuentes minoritarias, se encuentran la industria química y la industria metalúrgica con un 1,8 % [22].

2.14.3 Otros gases de reacción acida

Existen otros gases de naturaleza acida como son:

2.14.3.1 El sulfuro de carbonilo (COS)

Este es un compuesto inestable, corrosivo y tóxico que se descompone en $H_2S + CO_2$. Es de alta peligrosidad por sus propiedades inflamatorias que posee. Puede actuar sobre el sistema nervioso central, produciendo la muerte como consecuencia de la parálisis respiratoria. La exposición al fuego del sulfuro de carbonilo puede causar la explosión o ruptura de los recipientes que los contienen. [23]

2.14.3.2 Los mercaptanos (RSH)

Son compuestos inestable y de alto grado de corrosión. Suele generarse a partir del sulfuro de hidrógeno, también reciben el nombre de tioles. En muchos casos reaccionan con algunos solventes descomponiéndolos, disminuyendo la eficiencia del proceso donde el solvente este siendo utilizado. Los compuestos más comunes de los mercaptanos son el metil y el etilmercaptano [23].

2.14.3.3 El disulfuro de carbono (CS₂)

El disulfuro de carbono en estado puro es un líquido incoloro, volátil y muy inflamable. Se hidroliza en forma parcial o total liberando sulfuro de hidrógeno. Se obtiene de forma directa por tratamiento de los compuestos de azufre y carbono a temperaturas entre 800 y 1000 °C. La exposición prolongada de este componente, lleva a síntomas de intoxicación. Es un compuesto con alto grado de toxicidad en la industria de los hidrocarburos. Participa de forma activa, en la gran mayoría de los procesos de corrosión y causa graves problemas de impacto ambiental [23].

2.15 Propiedades físicas y capacidades de capturas de diferentes adsorbentes

Las propiedades físicas más importantes para caracterizar sólidos porosos son: el área superficial BET (Brunauer-Emmet-Teller) y el volumen de poro. Por lo general el área superficial varía entre 5 y 1300 m²/g y el volumen de poro entre 0,02 y 1,1 cm³/g. En la Tabla 6 se muestran algunas áreas específicas y porosidades de soportes de uso frecuente.

Tabla 6. Propiedades físicas de materiales adsorbentes sólidos [13].

| Adsorbente | Densidad (kg/m ³) | Área BET (m ² /g) | Volumen de poro (cm ³ /g) |
|----------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| Aminas terciarias | | 369 | 1.1 |
| Zeolita 13x | 689 | 726 | 0,25 |
| Zeolita/carbón act | 500 | 620 | 0,19 |
| Li ₂ ZrO ₃ | - | 5 | 0,02 |
| Carbón activo | 860 | 1300 | 0,6-0,8 |
| Hidrotalcitas (HTLC) | 440 | 271 | 0,55 |
| Serpentina | 2500 | 330 | 0,23 |

2.15.1 Sulfatreat

Es el nombre comercial de un reactivo sólido a base de óxido de hierro (Fe_xO_y) para eliminación de H₂S de corrientes gaseosas. Es un producto no regenerable que se

dispone en forma de lecho sólido, el contaminante reacciona con el sulfatreat y queda incorporado en el reactivo, el cual debe ser reemplazado cada determinado tiempo. Se presenta en formas de gránulos con gran regularidad de tamaño y forma, su color es negro y está compuesto por óxidos de hierro sobre una estructura de silicatos inertes [24].

2.15.2 Gel de sílice

Es una forma granular y porosa de dióxido de silicio hecho a partir de silicato sódico ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). El termino gel indica que la fabricación involucra la formación de un precipitado gelatinoso que es entonces coagulado, lavado, y secado para formar un sólido o partículas duras. Es un material duro, rugoso, con excelente capacidad de deshumedificación debido a su área superficial ($700 \text{ m}^2/\text{g}$). Es fácil de manejar y puede ser regenerado fácilmente, se encuentra disponible en forma de polvo, granular y en lechos esféricos de varios tamaños [25].

2.15.3 Alúmina activada

Es una forma porosa y adsorbente de la alúmina parcialmente hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Se produce calentando los hidratos de aluminio para expulsar la mayor cantidad de agua. Posee gran área superficial ($100\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$). La magnitud de superficie depende del método de preparación y el grado de activación. La alúmina puede extraer y absorber el 36 % de su propio peso en agua y puede ser usada en presencia de gases ácidos y alcalinos [26].

2.15.4 Zeolitas

Son aluminosilicatos cristalinos formados por redes estructurales tetraédricas conectadas una con otras por átomos de oxígeno. Posee un área superficial alrededor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Las cavidades de las zeolitas están ocupadas por iones y moléculas de agua, los cuales poseen libertad de movimiento dentro de la estructura. Esta movilidad permite el intercambio de los iones y/o moléculas de agua de las zeolitas,

así como la deshidratación reversible. Existen más de 206 zeolitas que han sido sintetizadas, de las cuales más de 40 son naturales; las más comunes son: A, X, Y, ZMS-5 [27].

2.15.5 Carbón Activado

Las estructuras carbonosas micro o mesoporosas de los carbones activos son consideradas tamices moleculares importantes debido a su alta capacidad adsorptivas. La activación química o física de materia prima carbonosa amorfa como madera, turba o lignito, da lugar a un material carbonoso muy poroso (por encima de 1000 m²/g) [28, 29]. La superficie de los carbones es apolar, por lo que al actuar como adsorbente presenta carácter hidrófobo y organofílico, por ello son más estables al agua que las zeolitas. Las propiedades de adsorción de los carbones activados no solamente vienen definidas por la estructura porosa sino también por la química superficial. La presencia de heteroátomos en la superficie del carbón (oxígeno, nitrógeno, azufre...) permite modificar las propiedades de acidez o basicidad del mismo.

2.16 Técnicas de caracterización

2.16.1 Difracción de rayos x (DRX)

Es una técnica utilizada para identificar fases cristalinas ya que cada sólido presenta un difractograma característico de rayos x. Esta técnica se basa en la difracción de rayos x por los planos del retículo cristalino de la muestra, el haz incide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones, que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal aplicando la ley de Bragg [30], donde D es la distancia de los planos interatómicos que producen la difracción, λ es la longitud de la onda de los rayos x, n el orden de reflexión y θ es el ángulo de difracción.

$$n\lambda = 2D\sin\theta \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Cada compuesto contiene una serie única de difracción de rayos x, que los diferencia de los demás. El registro obtenido contiene toda la información estructural del

material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y vienen dadas por la posición y tamaños de los átomos. La DRX además de ser un método de alta tecnología no destructivo es también usado en el análisis de una amplia gama de materiales como: metales, minerales, fluidos, polímeros, catalizadores, plásticos y productos farmacéuticos.

2.16.2 Análisis de porosidad por método BET

Las isothermas de adsorción/desorción de N₂ de un material permite realizar su caracterización estructural, ya que a partir de ella se pueden estimar los parámetros texturales, a saber: superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poro. La determinación de la superficie específica se realiza por la ecuación propuesta por Brunauer, Emmet y Teller (BET) aplicada al intervalo de presiones relativas (P/P⁰) entre 0 y 1. El método BET es reconocido mundialmente como estándar, se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción. Al disponerse las moléculas del gas en la superficie del sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isothermas proporcionan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión permitiendo calcular el área superficial del sólido. Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma de BET en su forma linealizada habitual según la ecuación:

$$\frac{P}{V_a \cdot x P_0 - P} = \frac{1}{V_{mx} C} + \left(\frac{C-1}{V_{mx} C} \right) x \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Dónde:

P= Presión (Torr)

P₀= Presión de saturación del N₂ a las condiciones experimentales (torr)

V_a= Volumen de gas adsorbido a la presión P (ml)

V_m =Volumen del gas requerido para formar una monocapa

C = constante relacionada con la energía de adsorción.

S = área específica (m^2/g).

Una vez conocido el volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m , se obtiene el área específica de la muestra a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m \times A \times N}{M} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Dónde:

A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas, N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$)

La distribución del tamaño de poro, se puede calcular a partir del análisis matemático de las isotermas partiendo del concepto de condensación capilar. El cálculo del tamaño de poro es determinado aplicando el método B.J.H. (Barrett, Joyner y Halenda) a la rama de adsorción de la isoterma [31].

2.16.3 Análisis elemental

Es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después electivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla [31].

2.16.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Es capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra utilizando las interacciones electrón-materia; utiliza el haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar la imagen. El análisis permite obtener información morfológica, topográfica y composicional de las muestras produciendo imágenes de alta resolución. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área, con energía de excitación desde 0,1 kv hasta 30 kv. El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido que obedece a una trayectoria de líneas paralelas. La interacción del haz de electrones con la muestra produce diversas señales (electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos x, etc.), que son recogidas por distintos detectores; los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos [32, 33].

2.17 Cinética de adsorción

En la sorción, como proceso dependiente del tiempo, es necesario conocer su rapidez para el diseño y evaluación de sorbentes. Para evaluar los modelos cinéticos de sorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución o la carga en el sorbente. Los modelos de Lagergren y Ho son comúnmente usados como modelos simplificados en la dinámica de sorción., graficando en las ordenadas la concentración de soluto en la superficie del adsorbente y en las abscisas el tiempo transcurrido. La velocidad de sorción o tiempo necesario para alcanzar una cierta separación, puede ser establecida mediante ciertos modelos que involucran coeficientes de transferencias de masas. La cinética está determinada por las condiciones de operación como la velocidad de flujo, temperatura, concentración y presión. Los modelos que permiten describir la cinética de sorción son:

- Modelo de pseudo-primer orden
- Modelo de pseudo-segundo orden

- Modelo de difusión intra-partícula

2.17.1 Modelo de pseudo-primer orden

Los datos experimentales de un proceso de adsorción pueden ajustarse al modelo cinético propuesto por Lagergren (1898), conocido como cinética de pseudo-primer orden y que en su forma lineal, se presenta por la ecuación (Lagergren, 1898):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(qe - qt) \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

Quedando la ecuación integrada de la siguiente forma:

$$\log(qe - qt) = \log(qe) - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

Donde qt y qe son las capacidades de adsorción en un tiempo particular y en el equilibrio respectivamente (mg/g), y K_1 es la constante de velocidad de pseudo-primer orden (min^{-1}). La constante de velocidad puede ser calculada a partir de la gráfica $\log(qe - qt)$ vs tiempo, en la cual el $\log(qe)$ es el corte con el eje Y, y la pendiente será $(K_1/2.303)$ [34].

2.17.2 Modelo de pseudo-segundo orden

El modelo de pseudo-segundo orden propuesto por Porter y col, (1999) asume que la capacidad de sorción es proporcional al número de centros activos del sorbente por lo que la velocidad de sorción se encuentra controlada por la adsorción química [35]. La ecuación de este modelo se muestra a continuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(qe - qt)^2 \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

Donde k_2 es la constante de pseudo-segundo orden (g/mg min), qe es la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g) y qt es la capacidad en un tiempo t , integrando la ecuación 2,6 se obtiene la siguiente ecuación:

$$t = \left(\frac{t.k_2.qe^2}{1+t.k_2.qe^2} \right) \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Reorganizando queda:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(k_2.qe^2)} + \frac{t}{qe} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

Si se presenta t/qt vs t , se genera una línea recta donde se puede obtener a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, los valores de qe y k_2 , respectivamente.

$$h = (k_2.qe^2) \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

Y la pendiente será:

$$m = \frac{1}{qe} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

2.17.3 Modelo de difusión intra-partícula

En contraste con los modelos cinéticos mencionados el modelo de intra-partícula provee de mecanismos de difusión de los procesos de adsorción. Este modelo fue desarrollado por Morris y Weber (1963) y es definido por la ecuación 11 como:

$$qt = k.t^{1/2} + c \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

Donde qt es la cantidad adsorbida en un tiempo particular (mg/g), k es la constante de difusión intra-partícula (mg/g min^{1/2}) y C es una constante del llenado de la capa que rodea al sorbente. Graficando qt vs $t^{1/2}$ debería dar una línea recta con pendiente igual a la constante de difusión intra-partícula (k) y la intercepción con el eje Y .

Según Weber y Morris, si la difusión intra-partícula es el paso limitante de velocidad del proceso, la representación gráfica del adsorbato retenido frente a la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) deberá dar una línea recta que pasara por el origen de

coordenadas, cuando la difusión intra-partícula sea el único paso limitante del adsorbato [35].

2.18 Evaluación de la energía de activación

Cada proceso de adsorción requiere un mínimo de energía de activación para vencer las barreras energéticas que dependen de la energía potencial de los enlaces que se originan en las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. Esta energía de activación puede ser calculada por la ecuación de Arrhenius [36, 37]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

Dónde:

k= constante cinética dependiente de la temperatura

A: Factor de frecuencia

E: Energía de activación de la reacción (KJ/mol).

R: Constante de los gases ideales (J/°kmol)

T: Temperatura (°k)

El gráfico de Arrhenius muestra los logaritmos de las constantes cinéticas $\ln(k)$ en el eje de las ordenadas, en coordenadas cartesianas graficado contra el inverso de la temperatura $1/T$ en el eje de las abscisas, generando una línea recta con una intersección con el eje Y correspondiente al $\ln(A)$ y la pendiente de la recta será igual a $m=-E/R$.

En los procesos de fisisorción la energía de activación es baja debido a la poca interacción de fuerzas entre el adsorbente y el adsorbato, produciéndose el caso contrario durante la quimisorción, con energías de activación elevadas La fisisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción ya que tiene una mayor interacción con la superficie.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN

En esta sección se describen las consideraciones teóricas prácticas que se asumieron para la realización de la etapa experimental de este trabajo especial de grado

3.1 Tipo de investigación

De acuerdo con Hernández y col (1997), la investigación experimental se refiere a “un estudio de investigación en el que se manipulan deliberadamente una o más variables independientes (supuestas causas) para analizar las consecuencias de esa manipulación sobre una o más variables dependientes (supuestos efectos), dentro de una situación de control para el investigador”. Por lo tanto la metodología de investigación del presente trabajo es de tipo experimental, ya que se encuentra integrada por un conjunto de actividades metódicas y técnicas utilizadas para recabar información y datos necesarios mediante el manejo de variables, observando los efectos que estas producen.

La investigación abordó el estudio de la capacidad de sorción de H₂S del coque de petróleo funcionalizado con un polisacárido a diversas concentraciones y temperaturas en comparación al coque original, utilizando un sistema de medición estático, con el fin de encontrar un sorbente económico que pueda ser usado en la industria petrolera para la mitigación de gases agrios. Se analizaron las variables describiendo las características de operación y los parámetros necesarios para determinar la mayor eficiencia de sorción del sólido en comparación con un sorbente comercial.

3.2 Diseño de la investigación

Con el propósito de responder a la formulación del problema se debe seleccionar y desarrollar un diseño de investigación específico. Por lo que Christensen (1980) define el diseño de investigación como el “plan o estrategia concebida para responder a las preguntas de investigación”.

Según Sabino (1992), define el diseño de la investigación como “ los métodos a emplear cuando los datos de interés se recogen en forma directa de la realidad mediante el trabajo del investigador, y son usualmente llamados primarios al ser datos de primera mano, originales, producto de la investigación en curso, sin intermediación de ninguna naturaleza”

Para Arias (1999), el diseño consiste en “en la caracterización de un hecho o fenómeno con el fin de establecer su estructura o comportamiento”

Por tal sentido se realizó un diseño para obtener la información que se desea, con un enfoque cuantitativo propio de una investigación experimental. Se efectuaron análisis en un ambiente controlado a través del manejo de las variables independientes, en presencia o ausencia de algunas de ellas o la utilización de más de una variable.

El diseño experimental consistió en la realización de varias fases o procesos, que permitieron el desarrollo de los objetivos con el fin de valorar el secuestro del gas agrio por el sólido.

3.3 Población y muestras

La muestra de coque proviene del proceso de coquización del Complejo Industrial de José Antonio Anzoátegui (CJAA) ubicado en Barcelona, estado Anzoátegui. Las sales alcalinas y polisacáridos para la preparación de los sorbentes fueron proporcionados por PDVSA-INTEVEP Edo. Miranda.

3.4 Materiales

Principales materiales utilizados en el laboratorio:

- Beaker o vaso de precipitado de 50 ml y 100 ml
- Espátulas
- Viales
- Guantes
- Lentes de seguridad
- Máscara

- Crisol
- Mortero
- Pipeta

3.5 Equipos utilizados

- **Balanza digital:** Instrumento utilizado para medir la masa de las muestras. Se empleó una balanza analítica digital Mettler con 0,1 mg de precisión. En la figura 4 se muestra la balanza digital utilizada.



Figura 4. Balanza digital

Mufla: Es técnicamente un horno para temperaturas elevadas donde la fuente de calor está separada totalmente de la cámara de cocción para que no pueda contaminarse las muestras con los gases de combustión. La estufa utilizada marca Nabertherm alcanza una temperatura máxima de 1100 a 1200 °C. En ella se introducen las muestras y se fija la temperatura la cual permanece constante durante el proceso. La mufla utilizada se muestra en la figura 5.



Figura 5. Mufla de calentamiento.

- **Sistema de adsorción estático:** Está constituido por un reactor batch o autoclave, el cual posee un cilindro de acero con un volumen de 100 ml que puede llegar a soportar presiones hasta 3000 psi. Consta de una tapa con tornillos diametralmente opuestos, cuenta con líneas de entrada y salida para las sustancias químicas, un manómetro con un conector unido a un transmisor de presión que se encuentra acoplado a una interfaz que registra la presión del sistema en función del tiempo, una termocupla que permite el registro de la temperatura del sistema, la cual igualmente estaba acoplada a la misma interfaz. Adicionalmente la autoclave poseía dos mordazas con tornillos y un anillo de seguridad para ajustar la tapa al vaso del autoclave y así evitar cualquier tipo de fuga en los ensayos. El equipo fue calentado con una manta cilíndrica haciendo transferencia uniforme de la temperatura. El reactor usado en el laboratorio se presenta en la figura 6.



Figura 6. Reactor Bath.

- Controlador de temperatura:** Se usa para regular con precisión la temperatura del proceso sin participación continua del operador. Se basa en un regulador, el cual acepta un sensor de temperatura como un termopar como entrada. Se compara la temperatura real con la temperatura de control deseada, o punto de ajuste y proporciona una salida a un elemento de control. La Figura 7 muestra un controlador marca Parr modelo 4843 usado en el laboratorio.



Figura 7. Controlador de temperatura.

3.6 Fases de la investigación

En esta sección se describe el esquema de actividades o pasos realizados en el trabajo de investigación para el cumplimiento de los objetivos. Estas etapas se realizaron mediante la metodología del diseño experimental, el cual consistió en el desarrollo de diferentes actividades, las cuales se expresan en la Figura 8.

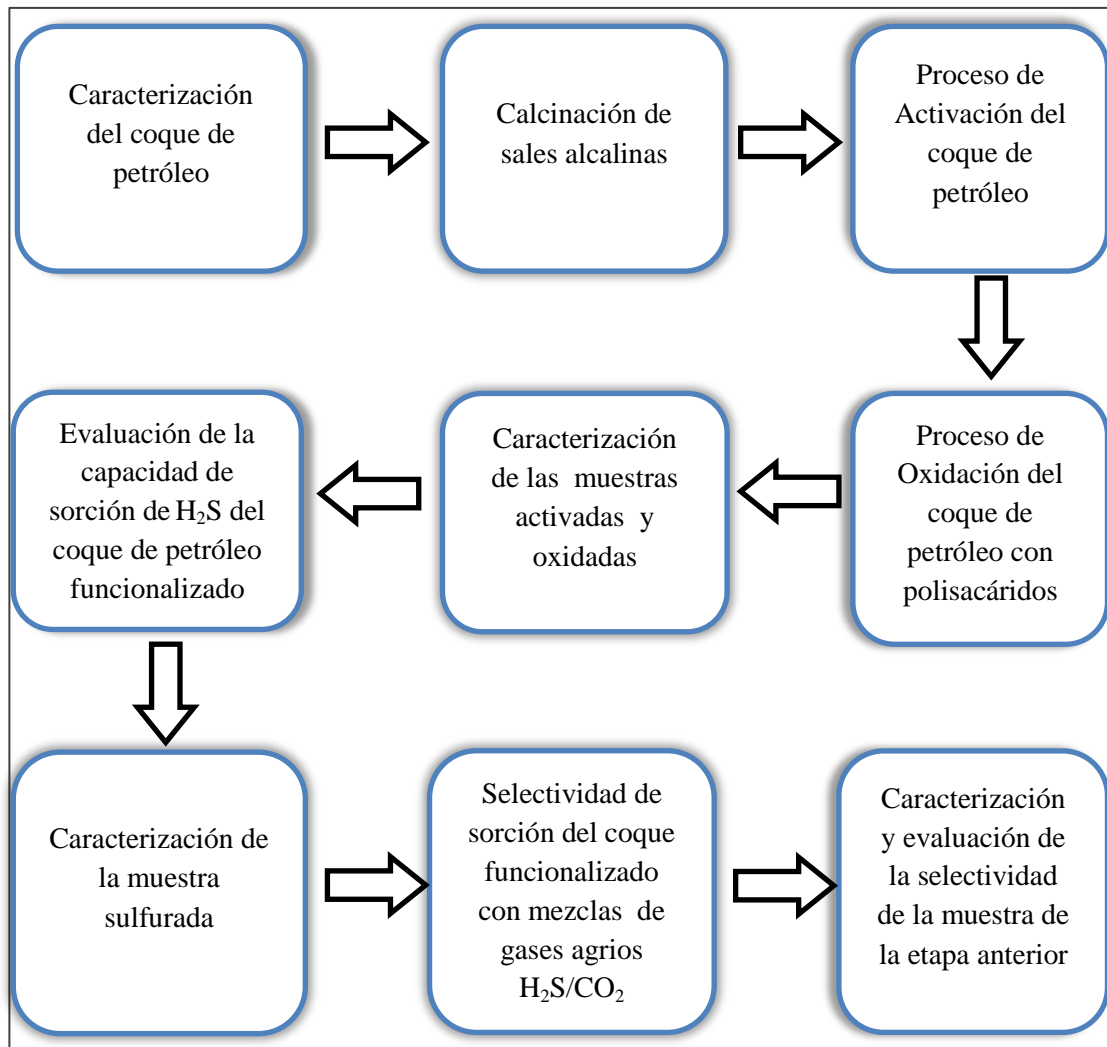


Figura 8. Esquema general de las actividades realizadas en la investigación.

3.6.1 Caracterización del coque de petróleo

La muestra de coque proveniente del complejo de refinación de José, fue analizada por microscopia electrónica de barrido (MEB), Energía dispersiva de rayos x (EDAX) y Análisis Elemental de carbono y azufre, con el fin de determinar sus características iniciales y su composición morfológica, así poder comparar las diferentes fases posteriores a los procesos de activación y oxidación.

3.6.1.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Permitió el análisis de las características microestructurales de la muestra proporcionando información morfológica y topográfica de la superficie con la obtención de imágenes amplificadas del sólido.

3.6.1.2 Energía dispersiva de rayos x (EDAX)

Por medio de la espectroscopia de energía se realizó el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra, obteniendo información composicional, rápida y eficiente de la misma área de estudio analizada por microscopia.

3.6.1.3 Análisis elemental (AE)

Esta técnica permitió la determinación del contenido de carbonos y azufres presentes en el sólido original. Si analizamos estos elementos antes y después de los procesos podemos valorar los cambios en el sólido, por la aplicación de las técnicas de activación y oxidación y así poder explicar mejor cualquier anomalía que se presente.

3.6.2 Calcinación de sales alcalinas

Previo al proceso de activación se realizó la calcinación de la sal alcalina (CaCO_3). Para ello se pesaron 36 gr de CaCO_3 y se dispusieron en un crisol, para luego ser llevado a una mufla, con una tasa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de N_2 de $800\text{ cc}/\text{min}$ a una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. Transcurrido el tiempo de calcinación se dejó reposar la muestra para luego ser pesada. El producto obtenido de

la reducción del carbonato, fue óxidos de calcio (CaO) con una masa de 20,0898 gr. Se evidencia una disminución de la masa de la muestra, debido a la liberación de CO₂ en el proceso.

3.6.3 Proceso de activación del coque de petróleo

Para el proceso de activación del sorbente, se procedió a realizar una mezcla de CaO y coque de petróleo en proporciones de 2:1 y 4:1 (m/m). Como se muestra en la tabla 7. Luego de pesadas las muestras, con la ayuda de un mortero se procedió a mezclar, añadiendo simultáneamente gotas de agua mediante el uso de una pipeta; formando una especie de pasta logrando una buena homogenización. Posteriormente las mezclas fueron colocadas en crisoles para luego ser llevadas a la estufa a distintas temperaturas de activación (400, 500 y 650 °C) con una tasa de calentamiento de 5 °C/min y un flujo de N₂ de 400 cc/min por 1 hora. Para conveniencia se denotaron las muestras con el nombre Ac.

Nota: La adición de gotas de agua durante el mezclado generara la formación de hidróxido cálcico (CaOH₂).

Tabla 7. Relación de masas a diferentes temperaturas de activación.

| Muestra | Masa coque (gr) | Masa CaO (gr) | Temperatura (°C) |
|---------|-----------------|---------------|------------------|
| Ac 1 | 6,6 | 3,3 | 400 |
| Ac 2 | 6,7 | 3,3 | 500 |
| Ac 3 | 6,6 | 3,3 | 650 |
| Ac 4 | 8,02 | 2,06 | 400 |
| Ac 5 | 8,03 | 2,01 | 500 |
| Ac 6 | 8,04 | 2,01 | 650 |

3.6.4 Proceso de oxidación del coque de petróleo con polisacáridos

Esta etapa consistió en la adición de polisacáridos de distintos grados de desacetilación a las muestras activadas, en proporciones 1:1 (m/m). Se pesaron 2 gr

de coque de petróleo activado, los cuales fueron mezclados con 2 gr del polisacárido e introducidos en la estufa a una temperatura de oxidación de 350 °C, con una tasa de calentamiento de 5 °C/min y un flujo de aire de 800 cc/min por 2 horas. Se adicionaron 3 polisacáridos diferentes a cada muestra activada. El esquema de este proceso se observa en la tabla 8.

Tabla 8. Esquema de las variables para cada corrida del diseño experimental.

| Corrida | Muestra Activada | Polisacárido |
|---|------------------|--------------|
| 1 | 1 | A |
| 2 | 1 | B |
| 3 | 1 | C |
| 4 | 2 | A |
| 5 | 2 | B |
| 6 | 2 | C |
| 7 | 3 | A |
| 8 | 3 | B |
| 9 | 3 | C |
| 10 | 4 | A |
| 11 | 4 | B |
| 12 | 4 | C |
| 13 | 5 | A |
| 14 | 5 | B |
| 15 | 5 | C |
| 16 | 6 | A |
| 17 | 6 | B |
| 18 | 6 | C |
| A: polisacárido comercial B: polisacárido desacetilado 85% C: polisacárido desacetilado 95% | | |

Para simplificar el nombre de las muestras activadas más la adición de los polisacáridos, se denotaron las muestras como Ox-Y, donde Y representa el tipo de polisacárido utilizado (tabla 9).

Tabla 9. Relación de masas de las muestras oxidadas y el tipo de polisacárido utilizado.

| Muestra | Masa de coque de petróleo activado (gr) | Masa polisacárido (gr) | Temperatura (°C) | Polisacárido utilizado |
|-------------|---|------------------------|------------------|------------------------|
| 1 Ox-comer | 2,07 | 2,02 | 350 | Comercial |
| 2 Ox -85 | 2,01 | 2,02 | 350 | Desacetilado 85% |
| 3 Ox-95 | 2,09 | 2,07 | 350 | Desacetilado 95% |
| 4 Ox-comer | 2,12 | 2,03 | 350 | Comercial |
| 5 Ox-85 | 2,02 | 2,09 | 350 | Desacetilado 85% |
| 6 Ox-95 | 2,00 | 2,04 | 350 | Desacetilado 95% |
| 7 Ox-comer | 2,01 | 2,00 | 350 | Comercial |
| 8 Ox-85 | 2,00 | 2,05 | 350 | Desacetilado 85% |
| 9 Ox-95 | 2,00 | 2,00 | 350 | Desacetilado 95% |
| 10 Ox-85 | 2,02 | 2,10 | 350 | Desacetilado 85% |
| 11 Ox-95 | 2,10 | 2,04 | 350 | Desacetilado 95% |
| 12 Ox-comer | 2,03 | 2,02 | 350 | Comercial |
| 13 Ox-85 | 2,10 | 2,00 | 350 | Desacetilado 85% |
| 14 Ox-95 | 2,00 | 2,00 | 350 | Desacetilado 95% |
| 15 Ox-comer | 2,00 | 2,00 | 350 | Comercial |
| 16 Ox-85 | 2,00 | 2,10 | 350 | Desacetilado 85% |
| 17 Ox-95 | 2,07 | 2,10 | 350 | Desacetilado 95% |
| 18 Ox-comer | 2,00 | 2,00 | 350 | Comercial |

3.6.5 Caracterización de las muestras activadas y oxidadas

Luego de obtenidas las muestras se procedió a caracterizarlas por las técnicas de difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), porosidad por método (BET) y análisis elemental (AE), con el fin de estudiar el comportamiento del sólido en los distintos procesos. El estudio por DRX se llevó a cabo utilizando un difractómetro de rayos x, marca PaNalytical, modelo X'Pert Pro con las siguientes condiciones de operación: ánodo de Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) operado a 45 kV-40 mA, tamaño de paso $0,02^\circ$; tiempo por paso 40 s en un rango de 5° - 70° en 2θ , permitiendo la identificación cualitativa de la composición de las fases presentes en la muestra.

Las imágenes por MEB se realizaron en un microscopio marca FEI Quanta 250 FEG. Las muestras fueron preparadas depositando unos mg en un platillo de aluminio cubierto de cinta adhesiva de carbón conductora. La muestra se colocó en una cámara de vacío, el platillo de aluminio se movió en las direcciones x, y, z, rotando alrededor de cada uno de los ejes, como consecuencia la superficie de la muestra pudo ser observada desde cualquier perspectiva.

El análisis BET se realizó utilizando un equipo Micrometrics ASAP 2020. Antes de las mediciones, las muestras fueron desgasificadas a 300 K bajo flujo de N_2 durante 2 horas; en un intervalo de presión entre 10^{-4} a 10^{-3} Pa (10^{-6} a 10^{-5} Torr). El análisis permitió establecer las áreas superficiales para cada sólido.

Por su parte el análisis elemental (AE), fue realizado con un analizador marca LECO. En el análisis se emplearon cerca de 100 mg de cada muestra a la cual se le añadió tungsteno más zinc y hojuelas de hierro como agentes acelerantes. Las muestras se calentaron en presencia de oxígeno para su combustión; los gases originados (CO_2 y SO_x) fueron analizados mediante detección infrarroja relacionándolos con el contenido de carbono y azufre de cada sólido respectivamente.

3.6.6 Evaluación de la capacidad de sorción de H₂S del coque de petróleo funcionalizado.

Posterior a la etapa de oxidación se procedió a llevar la muestra al reactor. Para ello, se pesó en una balanza analítica 0,5 gr de coque funcionalizado a evaluar. La muestra se colocó dentro del reactor, a su vez se instaló el anillo de seguridad para ajustar la tapa del reactor al vaso y se selló el sistema a través de los tornillos de las mordazas para evitar fugas. Se procedió a purgar el sistema con un flujo constante de nitrógeno a fin de desalojar cualquier agente oxidante presente e inertizar la atmósfera dentro del reactor. Luego se presurizó el reactor con nitrógeno, verificando la existencia de fugas en el sistema. Se colocó el reactor en un soporte dentro de la campana de extracción, ajustándose la termocupla y el sensor de presión. La mayoría de las pruebas se realizaron a temperatura ambiente. Una vez estabilizado el sistema, se inició el registro en el sistema de recolección de datos. Se conectó el cilindro de H₂S a la válvula de entrada del reactor, presurizando el sistema a 60 psi, se desconectó el cilindro de la válvula de entrada al reactor y se llevó un registro de la presión y la temperatura del sistema mediante la toma de datos en un intervalo de 24 horas. Una vez realizada la prueba se procedió al desmontaje del reactor. Nota: El procedimiento fue realizado para cada muestra a evaluar.

3.6.7 Caracterización de la muestra sulfurada

Luego de sulfurar las muestras en el reactor, se procedió a su caracterización mediante técnicas por difracción de rayos x (DRX) y análisis elemental (AE), para estudiar de nuevo la composición de las fases del sorbente posterior a la incorporación del sulfuro de hidrógeno. El análisis elemental proporcionó el porcentaje en peso de azufre de cada sólido, para luego determinar la capacidad de sorción (mgH₂S/g sorbente), mediante la ecuación 3.2.

$$\frac{\%S}{100} = \frac{\text{masa } S}{\text{masa muestra}} = \frac{\text{gr } S}{\text{gr muestra}} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

$$\frac{(\text{valor } \#)\text{gr } S}{\text{gr muestra}} \times \frac{1\text{mol } S}{32\text{ gr } S} \times \frac{1\text{mol } H_2S}{1\text{mol } S} \times \frac{34\text{ gr } H_2S}{1\text{mol } H_2S} \times \frac{1000\text{ mg } H_2S}{1\text{ gr } H_2S} = \frac{\text{### mg } H_2S}{\text{gr muestra}} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

3.6.8 Selectividad de sorción del coque funcionalizado con mezcla de gases agrios H₂S/CO₂

Luego de determinar la capacidad de sorción de los sólidos, se escogieron aquellos que presentaron mayor eficiencia para ver su comportamiento frente a mezclas de gases agrios. Se preparó un cilindro con una mezcla de H₂S y CO₂ a una concentración de 50 ppm. Se realizó el proceso de montaje del reactor anteriormente explicado, colocando 0,5 gr del sorbente escogido para evaluar su selectividad en el reactor; posterior a los pasos del montaje del reactor y su instalación en la campana de extracción, se conectó el cilindro de la mezcla a la entrada de la válvula, presurizando el sistema a 60 psi. Se conectó el cilindro de la válvula de entrada al reactor y se llevó un registro de la presión y la temperatura del sistema mediante la toma de datos por un intervalo de 24 horas. Una vez realizada la prueba se procedió al desmontaje del reactor, donde a cada muestra se le efectuó su respectiva caracterización.

3.6.9 Caracterización y evaluación de la selectividad de la muestra de la etapa anterior

Las muestras se caracterizaron por las técnicas ya descritas, como:

3.6.9.1 Análisis elemental (AE)

El análisis elemental (AE) realizado a las muestras que permitió la determinación del contenido de carbono y azufre, para evaluar la afinidad del sólido frente a diferentes gases, en contraste con las muestras oxidadas y sulfuradas.

3.6.9.2 Análisis de difracción de rayos x (DRX)

Se realizó el análisis de difracción de rayos x (DRX) para observar la composición mineralógica de las fases cristalinas que puedan estar presente en el sorbente, debido a la interacción del sólido con la mezcla de gases agrios (H₂S/CO₂).

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se presentarán los datos experimentales obtenidos, así como los datos que han sido estimados o calculados a partir de resultados de laboratorio, con el fin de cumplir los objetivos establecidos en la investigación. El orden en el cual se presentan los resultados, será de acuerdo a la metodología que se estableció en la investigación. En primera lugar, se muestran los resultados del coque original (precursor) con su respectiva caracterización, posteriormente se presentan los datos obtenidos del proceso de activación con sales alcalinas, así como también los resultados del proceso de oxidación con el polisacárido y finalmente se realizó el estudio de la capacidad de sorción de H_2S , utilizando el sistema de medición estático.

4.1 Caracterización del coque de petróleo.

El coque de petróleo usado en esta investigación es de tipo coque combustión, proveniente de los procesos de refinación de crudo del complejo José Antonio Anzoátegui en el oriente del país. El coque se presenta en forma de un polvo fino con diámetros de partícula entre 53 y 500 μ m. Al sólido se le efectuaron diversos análisis para su caracterización, como: MEB, EDAX, AE).

4.1.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Algunas imágenes obtenidas mediante el análisis de MEB del coque de petróleo se muestran en la figura 9. Estas imágenes se tomaron a distintas magnificaciones para apreciar con mayor detalle las partículas en las distintas zonas del coque. A través del uso de un detector de electrones retrodispersados, se pudo obtener una mayor apreciación de la morfología del sólido.

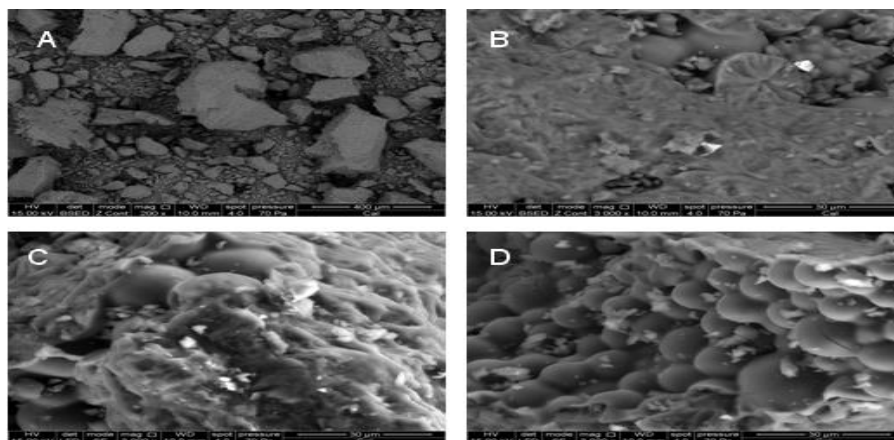


Figura 9. (A) Micrografía general del coque (SE), (B) Micrografía magnificada, (C Y D) Micrografía a detalle de la superficie del coque (SE).

El uso de un detector de electrones secundarios (SE) permitió observar la topografía de la superficie a través de una imagen blanco y negro como se muestra en la figura 9A, apreciando los distintos tamaños de partículas presentes en el sólido hasta un diámetro de 450 μm . La figura 9B se generó con el uso del detector de electrones retrodispersados (BSE), mediante la cual se aprecia un contraste en la imagen de puntos con tonos más claros que el resto de la superficie, lo que indica la existencia de pequeñas cantidades de otros elementos, los cuales serán definidos por EDAX.

La figura 9 (C y D) fueron generadas con el detector (SE) a mayor amplitud, en las cuales se aprecia la morfología del coque, constituido por partículas en forma de glóbulos aglomerados entre sí, esto es posible debido a que la geometría circular es más estable cuando ocurre la condensación de gotas de brea que finalmente se deshidrogenan durante los procesos de refinación dando como resultado el coque de petróleo [6]. Las imágenes también muestran una especie de plasticidad en la superficie de la muestra, que es debido a los tratamientos térmicos a la cual fue sometida durante los procesos de refinación, lo cual induce la escasa porosidad observada en el coque.

4.1.2 Espectro EDAX

En la tabla 10, se muestra el análisis de energía dispersiva por rayos x, donde se puede identificar y cuantificar la presencia de los elementos que componen al coque de petróleo.

Tabla 10. Composición del coque de petróleo.

| Elemento | % Peso | % Atómico |
|------------|--------|-----------|
| C | 90,8 | 95 |
| O | 3,3 | 2,6 |
| S | 5,8 | 2,3 |
| V | *** | *** |
| Al | *** | *** |
| Ni | *** | *** |
| *** Trazas | | |

En la tabla 10 se muestra la presencia de elementos como: carbono, oxígeno y azufre, así como pequeñas cantidades de aluminio, vanadio y níquel en forma de trazas. Se observa un porcentaje del contenido de azufre mayor a 5 %, el cual es debido a los procesos de refinación y mejoramiento que es sometido el petróleo, en donde los contaminantes se van a la parte más pesada del crudo no convertido, obteniendo residuos de destilación con altas impurezas, hasta generar un coque de alto contenido de azufre al final del proceso. El azufre en el coque de petróleo se presenta bajo dos formas: azufre orgánico o inorgánico.

El azufre orgánico (resistente al tratamiento térmico y oxidativo) puede encontrarse como tiofenos, tioles, benzotiofenos, dibenzotiofenos unidos a la estructura de carbono aromático, enlazados a la cadena laterales alifáticas de las moléculas aromáticas o nafténicas, entre las láminas aromáticas o sobre la superficie de las moléculas agrupadas. Por otro lado el azufre inorgánico (mas lábil), cuyo contenido

oscila entre 0,04 a 1 % del azufre total, se encuentra principalmente como sulfuro, sulfato (azufre pirítico) y azufre elemental en las superficies de las partículas de coque o unidos a los poros por condensación capilar o quimisorción (Al- Haj Ibrahim, 2014). Los tiofenos no solo constituyen la mayor parte del azufre condensado en estas matrices carbonosas, sino que otros compuestos menos estables pueden transformarse en tiofenos más refractarios durante el tratamiento térmico.

4.1.3 Análisis elemental

Con el objetivo de contribuir a una mejor caracterización del agente de soporte (coque), se realizó un análisis elemental de carbono y azufre, como se observa en la figura 10.

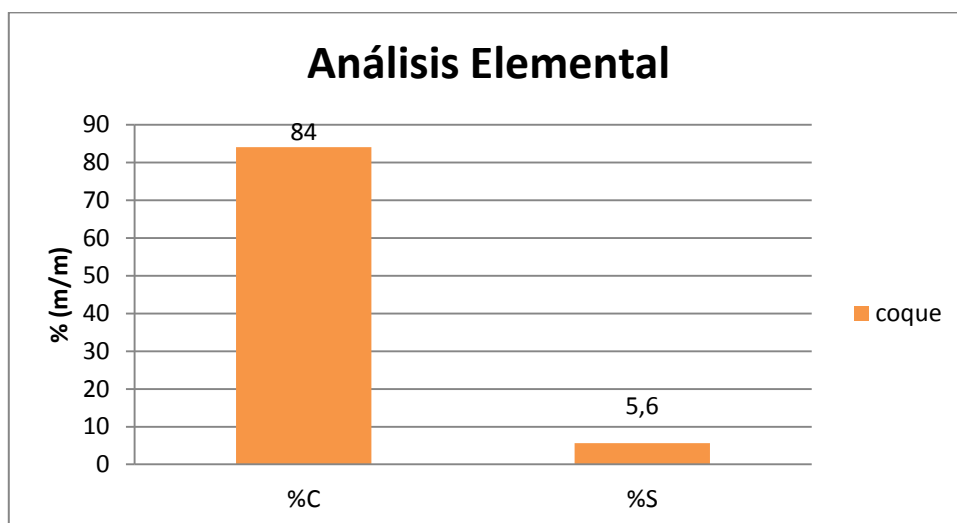


Figura 10. Análisis elemental carbono y azufre del coque de petróleo.

El análisis elemental permitió establecer un valor de azufre de 5,6 % (m/m), el cual es muy similar al porcentaje de azufre determinado por el análisis EDAX (5,86% m/m), pero al ser valores semicuantitativos, presenta menor exactitud que el análisis elemental (AE). De manera que el coque de petróleo tendrá un valor de azufre de 5,6 % en peso. Conocer este valor de azufre será de suma importancia para establecer comparaciones durante los procesos de modificación del agente de soporte, su comportamiento de selectividad frente a la mezcla de gases agrios y la determinación

de la capacidad de sorción del sulfuro de hidrógeno por parte del sólido funcionalizado.

4.2 Calcinación de sales alcalinas.

Se realizó la calcinación de conchas provenientes de moluscos marinos, específicamente de la especie *Donax denticulatus*, las cuales fueron molidas y tamizadas previamente. Este material se encuentra compuesto principalmente por carbonato de calcio (CaCO_3), tal como fue verificado por el patrón de difracción de polvo mostrado en la figura 11. Durante la etapa de calcinación el carbonato de calcio se redujo a óxido de calcio con una liberación de dióxido de carbono, ecuación 4.1 (ver patrón de difracción de la figura 12). La reducción del carbonato a óxido de calcio o también llamada cal viva (CaO), permitirá formar hidróxido cálcico al ser hidratada con agua, lo que mejorara la reactividad química de este biomineral hacia el coque como agente porogénico.

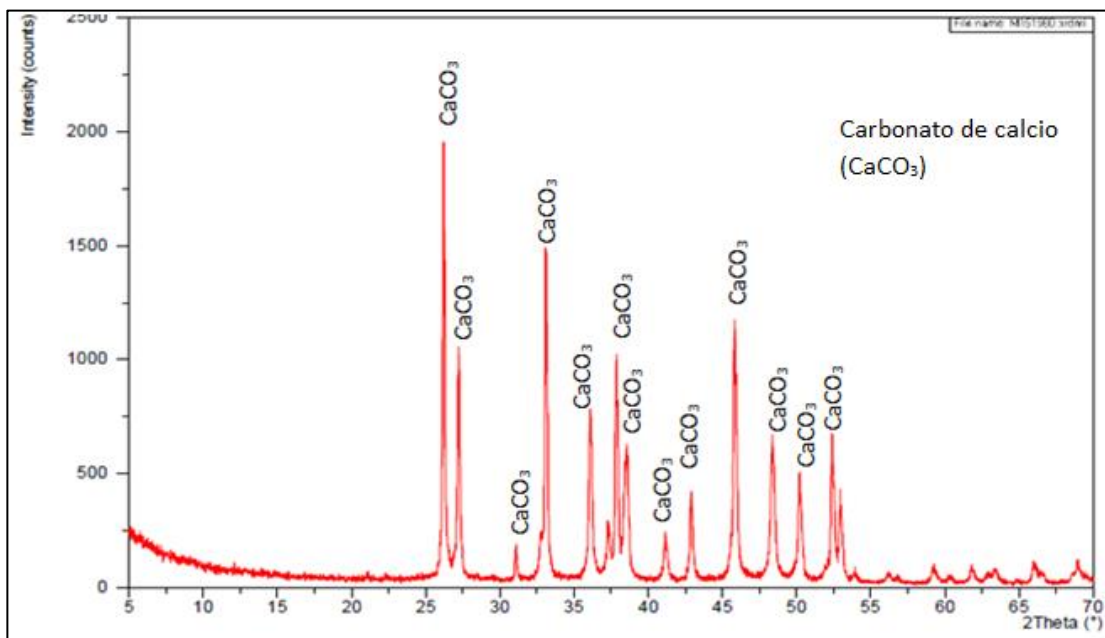


Figura 11. Patrón de difracción de polvo del biomineral natural (Conchas de *Donax Denticulatus* molidas y tamizadas)

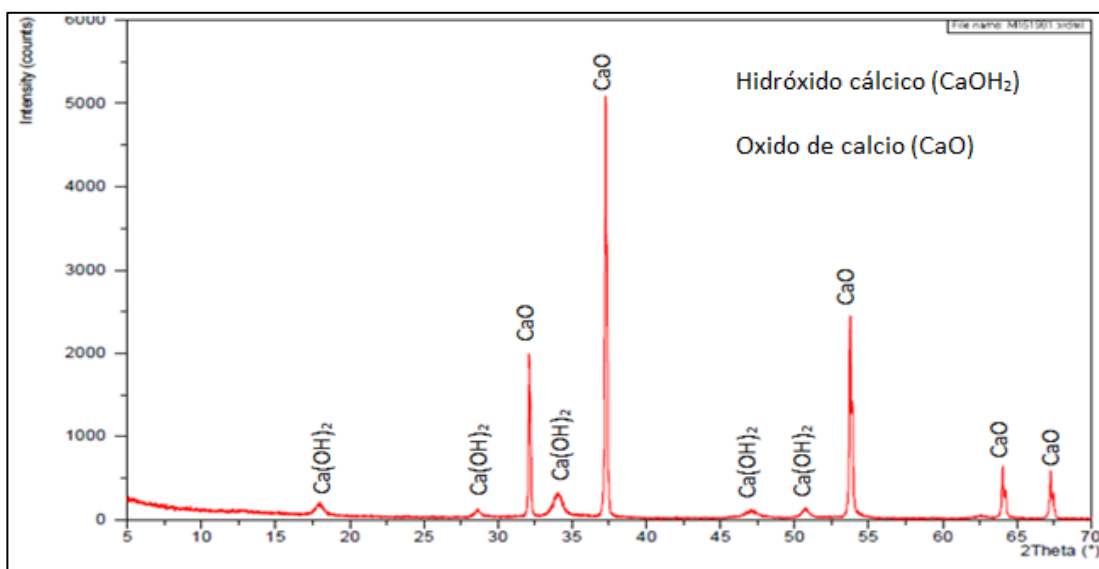


Figura 12. Patrón de difracción de polvo del biomineral natural calcinado (Conchas de Donax Denticulatus molidas, tamizadas y calcinadas)

4.2.1 Análisis EDAX

El análisis de energía dispersiva de rayos x, indicó la presencia de elementos tales como: calcio, oxígeno y carbono, además de pequeñas cantidades de sodio como elementos constituyentes de la concha pulverizada. En la tabla 11 se muestran los elementos presentes luego de la calcinación.

Tabla 11. Composición de conchas de bivalvo calcinadas.

| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| Ca | 61,8 | 38,5 |
| O | 32,8 | 51,1 |
| C | 4,5 | 9,3 |
| Na | 1 | 1,1 |

4.3 Proceso de activación del coque de petróleo

Luego de la hidratación de la cal viva según la reacción de la ecuación 4.2, se genera una pasta, también conocida como cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la cual se mezcló con el coque de petróleo a fin de generar porosidad (incrementar área superficial) sobre el soporte carbonáceo. La mezcla fue activada a las diferentes temperaturas 400, 500 y

650 °C bajo una atmosfera inerte (flujo de N₂) en una mufla, para luego ser caracterizadas.



4.3.1 Área superficial BET

Las figuras 13 y 14 muestran las isothermas de adsorción de N₂ del coque de petróleo activado con biomineral. Clasificando todas las muestras como isothermas tipo 1 (acordado por la clasificación IUPAC) las cuales son típicas de carbones activados [39,40]. Se observa que las muestras presentaron una mayor capacidad de sorción a presiones relativas $P/P^\circ < 0,1$ lo cual es representado por el llenado de volúmenes de microporos (< 2 nm). Posteriormente a presiones relativas $P/P^\circ > 0,1$ se produce el llenado de zonas meso y macroporosas con diámetros promedios de poros entre 2,4 y 60 nm, sobre la superficie del sólido. La cantidad de N₂ adsorbido indica que un desarrollo de estructuras porosas fue desarrollado en el coque modificado con respecto al coque original.

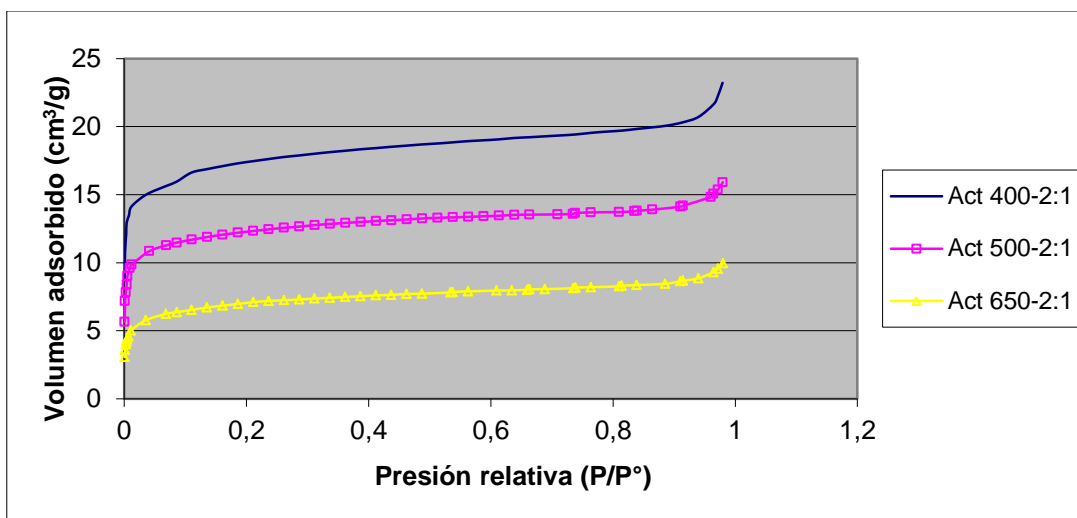


Figura 13. Isothermas de sorción de N₂ en muestras activadas 2:1.

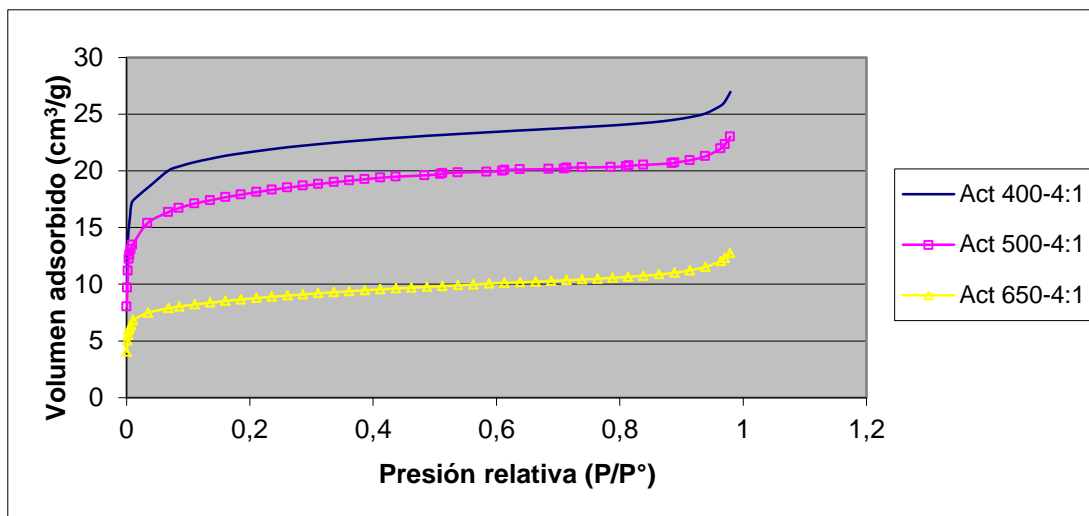


Figura 14. Isotermas de sorción de N₂ en muestras activadas 4:1.

Las propiedades texturales del coque de petróleo tratado térmicamente entre 400 a 650 °C con diferentes proporciones de biomineral (CaCO₃) se indican en la Tabla 12.

Tabla 12. Influencia de la temperatura y proporción en peso coque: biomineral sobre el área superficial del coque de petróleo tratado.

| Muestras Activadas | Temperatura de Activación (°C) | Proporción Coque:biomineral (m/m) | Superficie BET (m ² /g) | Área de microporo (m ² /g) | Volumen de microporo (cm ³ /g) |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| Ac 1 | 400 | 2:1 | 64 | 38 | 0,013 |
| Ac 4 | 400 | 4:1 | 82 | 51 | 0,017 |
| Ac 2 | 500 | 2:1 | 46 | 31 | 0,011 |
| Ac 5 | 500 | 4:1 | 67 | 41 | 0,014 |
| Ac 3 | 650 | 2:1 | 26 | 14 | 0,0046 |
| Ac 6 | 650 | 4:1 | 32 | 21 | 0,0074 |
| Coque original | --- | --- | 0,08 | 0,05 | 0,00107 |

Estos resultados indican que el incremento de la proporción de coque durante el proceso de activación produce un incremento del área superficial de 28,1, 45,6 y 23,07% a 400, 500 y 650 °C, respectivamente. La muestra que presentó mayor área superficial durante la etapa de activación fue la muestra Ac 4 con una proporción

coque: biomineral 4:1 y temperatura de activación 400 °C. Un análisis comparativo de las propiedades texturales del coque original con las muestras activadas revela un incremento significativo del área de superficial de 0,08 (coque original) a 82 m²/g (coque activado Ac 4).

Las partículas de coque están constituidas de muchos granos compuestos a su vez de placas planas, es decir, laminas aromáticas orientadas aleatoriamente, formando cristales de carbono. El área superficial de la región de macroporos está representada por el espacio entre granos empacados, así como por la rugosidad superficial del grano. El área superficial en la región de microporos comprende la porosidad interna del grano, la cual puede considerarse como el volumen vacío entre los cristales de carbono y las imperfecciones cristalinas. En el caso del coque original, la poca área superficial (0,08 m²/g) existente, está constituida solo por la región de macroporos (con diámetros de poro de 266 Å) debido a la inaccesibilidad existente hacia los microporos, lo cual puede ser atribuido a la presencia de heteroátomos (S, O y N) en forma de diversos grupos funcionales que actúan como agentes entrecruzantes entre las diferentes capas de carbono grafitico.

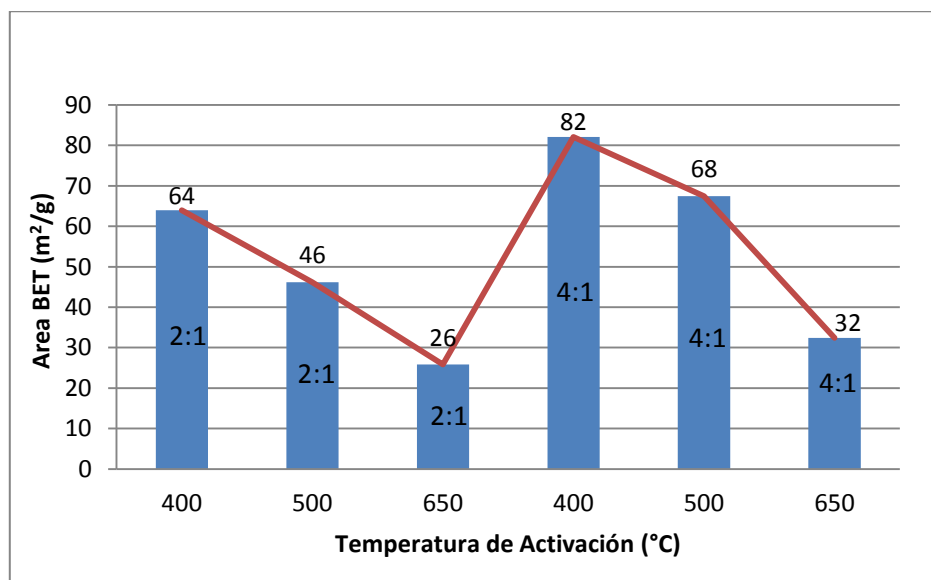
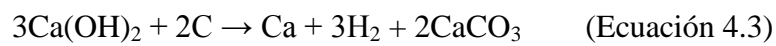


Figura 15. Influencia de la temperatura de activación en el área específica.

Analizando la figura 15, de los grupos de muestras de proporción 2:1 y 4:1, se observa que al incrementar las temperaturas de activación disminuye el área superficial, así como también los volúmenes y áreas de los microporos, lo cual puede ser atribuido al colapso de las paredes del poro propia del tratamiento térmico asociado al carácter plástico de la fase carbonosa amorfa del coque [12].

4.3.2 Análisis elemental (AE)

El análisis elemental de carbono y azufre observado en la figura 16 de la muestra Ac 4, muestra una disminución del porcentaje de 37,03 % asociado al tratamiento térmico y generación de CO₂ producto de la reacción entre el hidróxido in situ formado y el coque (ecuación 4,3). Esta reducción del carbono en la muestra Ac 4, implicó la generación de espacios vacíos en el material obteniendo así un aumento en la porosidad del sólido, tal como fue medido por el análisis BET.



Algunos autores plantean que el efecto de estos hidróxidos en la activación de minerales carbonosos, se rigen principalmente por la formación de sodio, calcio o potasio metálico, hidrógeno y carbonatos. Análogamente a lo que ocurre con sales alcalinas de Na y K, estas no reaccionan con el precursor, sino con el carbón resultante del proceso de carbonización. En este caso aparecen dos mecanismos implicados en la activación (Marsh, 2006).

1. Los átomos de oxígeno de la mezcla de hidróxidos o de carbonatos de calcio, sodio o potasio gasifican los átomos de carbono para producir CO₂ y así generar porosidad. Esta gasificación puede ser catalizada por metales alcalinos.
2. La reducción de la sal alcalina por carbono produce átomos de sodio, potasio o calcio metálico que se intercalan en las estructuras de carbono para ampliar su entramado, es decir, su porosidad.

Es importante resaltar que durante el proceso de activación del coque mediante tratamiento térmico con el biomaterial, no se observa desulfuración significativa de la matriz carbonosa, lo cual fue verificado por la variación del contenido de azufre del coque antes y después de la activación.

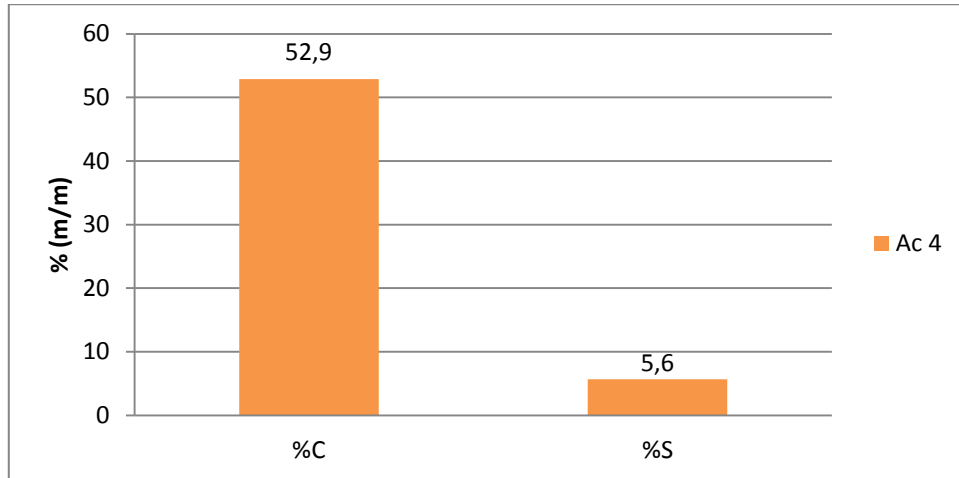


Figura 16. Análisis elemental muestra Ac 4.

4.3.3 Análisis por microscopía electrónica (MEB)

En la figura 17 se presenta la mayor la MEB de la muestra Ac 4, la cual posee la mayor área específica obtenida del proceso de activación.

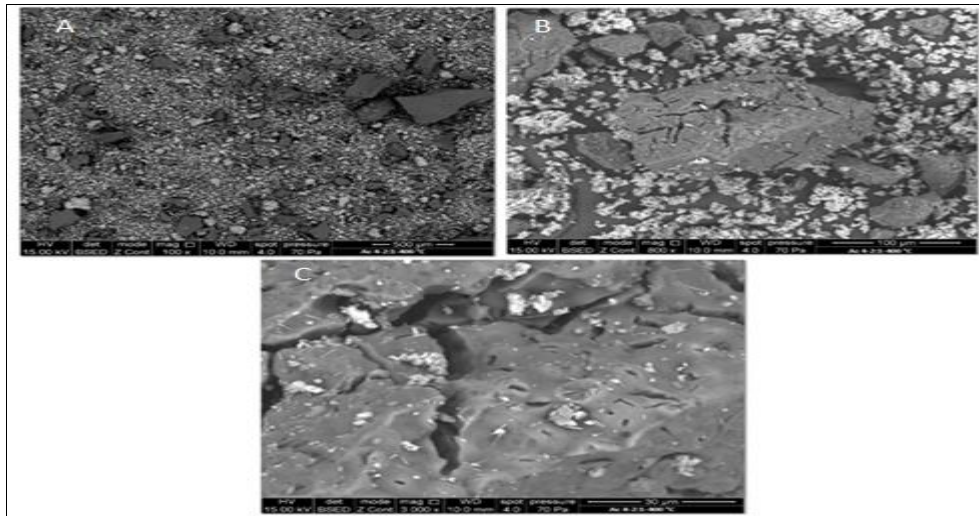


Figura 17. Imágenes de MEB (A, B y C) de la muestra Ac 4.

En la figura 17 A, se observa la distribución de la sal alcalina en la superficie del sólido el cual fue sometido a un proceso de activación térmica con biomineral en una proporción en peso 4:1 (Coque/CaCO₃), a una temperatura de 400 °C. En la figura 17 (B y C), se muestra que la activación originó fisuras y agrietamientos en el sólido induciendo de este modo la generación de porosidad. Estas fracturas o cavidades a su vez se encuentran dopadas con la sal alcalina (CaCO₃), residual que no reaccionó, cuyo carácter básico probablemente contribuya a la capacidad de sorción de H₂S.

4.3.4 Análisis EDAX

La composición de los elementos presentes en la muestra Ac 4, se determinó mediante el análisis de energía dispersiva de rayos x, ya que está presentó la mayor área obtenida en la etapa de activación. Estos resultados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Composición de elementos de la muestra Ac 4.

| Elemento | % Peso | % Atómico |
|----------|--------|-----------|
| C | 47,5 | 58,6 |
| N | 4,4 | 4,6 |
| O | 32,9 | 30,5 |
| Na | 0,4 | 0,3 |
| Al | 0,2 | 0,1 |
| S | 4,6 | 2,1 |
| Ca | 9,3 | 3,4 |
| V | 0,6 | 0,2 |

Se aprecia que los elementos mayoritarios presentes en el coque activado siguen siendo el carbono y el oxígeno, incorporándose a este grupo el calcio. Estos tres elementos representan aproximadamente el 90 % de la masa total de la muestra. Además se encuentran cantidades representativas de nitrógeno y azufre, así como también cantidades minoritarias de otros componentes, entre ellos aluminio y vanadio que son metales presentes originalmente en el coque de petróleo. Por otra parte el sodio y calcio presentes en la muestra provienen de la incorporación de la sal alcalina durante el proceso.

4.3.5 Análisis DRX

En la figura 18 se muestra el patrón de difracción de la muestra Ac 4, donde se puede observar las fases predominantes.

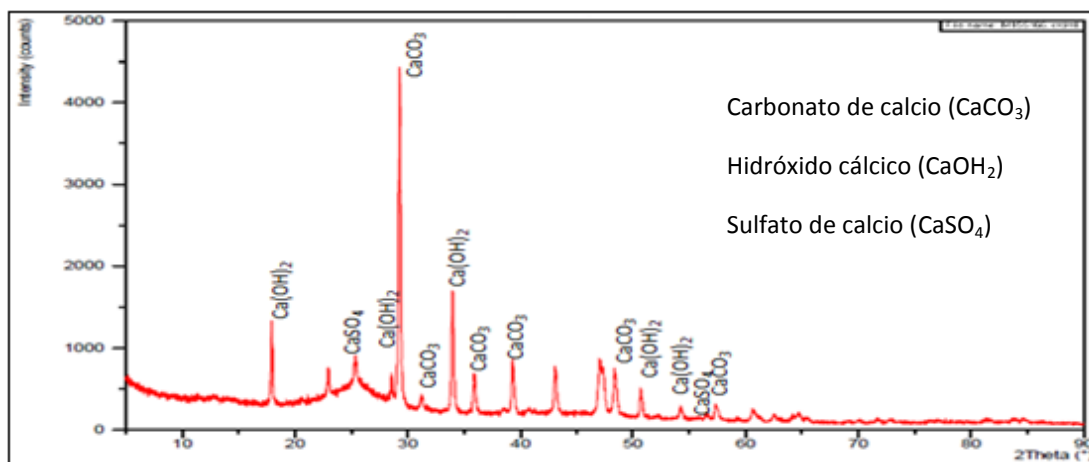


Figura 18. Difractograma de la muestra Ac 4.

Las fases identificadas por el difractograma mostrado en la figura 16 son carbonato de calcio (CaCO_3) asociado a las reflexiones en $2\theta = 29,26^\circ$, $31,21^\circ$, $35,86^\circ$, $48,37^\circ$ y $57,34^\circ$; el hidróxido cálcico (Ca(OH)_2) en $2\theta = 17,94^\circ$, $28,55^\circ$, $33,97^\circ$, $50,67^\circ$, $54,21^\circ$ y de sulfato de calcio (CaSO_4) en $2\theta = 25,36^\circ$ y $56,51^\circ$. Siendo el carbonato de calcio (CaCO_3) la que se encuentra predominante en la muestra.

Todas las muestras activadas presentaron las mismas fases cristalinas como carbonatos, sulfatos e hidróxidos de calcio (ver apéndice 1). Cabe destacar que la presencia de Ca(OH)_2 en las muestras activadas se encuentran asociadas al proceso de hidratación de los óxidos y carbonatos correspondientes, tal como fue mencionada anteriormente.

4.4 Caracterización de la muestra oxidada.

Luego de realizar la modificación del coque con los distintos polisacáridos (85%, 95% y comercial), se procedió a caracterizar nuevamente todas las muestras mediante estudios: BET, MEB, DRX y AE.

4.4.1 Análisis superficial BET

Los resultados en la determinación del área superficial para todas las muestras oxidadas a una temperatura de 350 °C se indican se en la tabla 14.

Tabla 14. Propiedades texturales de muestras oxidadas.

| Muestras Oxidadas | Precursor Activado | Polisacárido utilizado | Proporción coque Activado/ Polisacárido (m/m) | Área superficial (m ² /g) | Área de Microporo (m ² /g) |
|-------------------|--------------------|------------------------|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 Ox-comer | Ac 1 | Comercial | 1:1 | 3 | 0,07 |
| 2 Ox-85 | Ac 1 | Desacetilado 85% | 1:1 | 23 | 19 |
| 3 Ox-95 | Ac 1 | Desacetilado 95% | 1:1 | 18 | 7 |
| 4 Ox-comer | Ac 2 | Comercial | 1:1 | 39 | 32 |
| 5 Ox-85 | Ac 2 | Desacetilado 85% | 1:1 | 24 | 6 |
| 6 Ox-95 | Ac 2 | Desacetilado 95% | 1:1 | 28 | 10 |
| 7 Ox-comer | Ac 3 | Comercial | 1:1 | 35 | 39 |
| 8 Ox-85 | Ac 3 | Desacetilado 85 % | 1:1 | 34 | 15 |
| 9 Ox-95 | Ac 3 | Desacetilado 95% | 1:1 | 37 | 18 |
| 10 Ox-85 | Ac 4 | Desacetilado 85% | 1:1 | 28 | 3 |
| 11 Ox-95 | Ac 4 | Desacetilado 95% | 1:1 | 57 | 31 |
| 12 Ox-comer | Ac 4 | Comercial | 1:1 | 34 | 25 |
| 13 Ox-85 | Ac 5 | Desacetilado 85 % | 1:1 | 46 | 17 |
| 14 Ox-95 | Ac 5 | Desacetilado 95% | 1:1 | 55 | 32 |
| 15 Ox-comer | Ac 5 | Comercial | 1:1 | 3 | 0,3 |
| 16 Ox-85 | Ac 6 | Desacetilado 85% | 1:1 | 76 | 46 |
| 17 Ox-95 | Ac 6 | Desacetilado 95% | 1:1 | 76 | 52 |
| 18 Ox-comer | Ac 6 | Comercial | 1:1 | 82 | 66 |
| Coque | --- | --- | --- | 0,08 | 0,05 |

Un análisis comparativo de las matrices carbonosas oxidadas respecto al coque original revela un incremento de las áreas superficiales en el orden de 100.000% respecto al sustrato con mayor área (muestra 18 Ox-comer) y 156,3% respecto a su precursor activado (Ac 6). Se puede observar que la muestra 18 Ox-comer, posee la mayor área de superficie con 82 m²/g, debido al proceso térmico al que fue sometido, a pesar de que su precursor carbonáceo (coque activado Ac 6) presentó la menor área superficial de la series de coques activados. Esta temperatura (350°C) permitió aumentar las áreas en algunas muestras, como las muestras 16, 17 y 18 que poseen áreas entre 75 y 82 m²/g. Las áreas superficiales obtenidas en el coque activado son comparables con aquellas reportadas por Wang, et al. (2014) para ciertos óxidos metálicos utilizados en los procesos de desulfuración tales como el ZnO comercial cuya área se encuentra en el orden de 60 m²/g. En la figura 19 se observan las áreas específicas de las muestras para cada polisacárido utilizado en la etapa de oxidación.

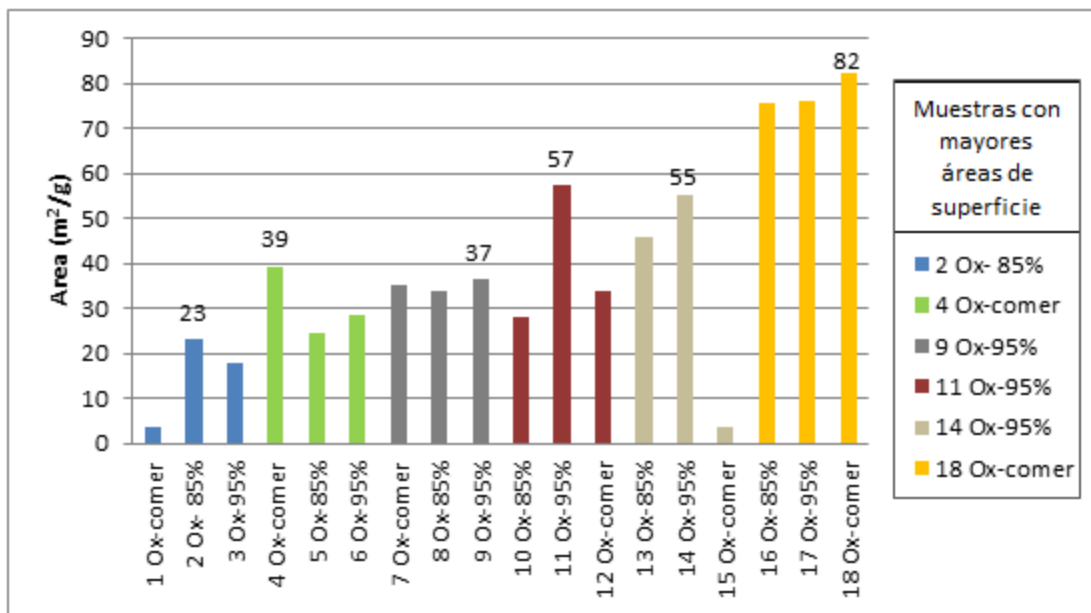


Figura 19. Áreas de superficie de las muestras oxidadas.

Como se muestra en la figura 20, la muestra Ac 6 aumento su área superficial durante la oxidación, hasta un valor de 82 m²/g.

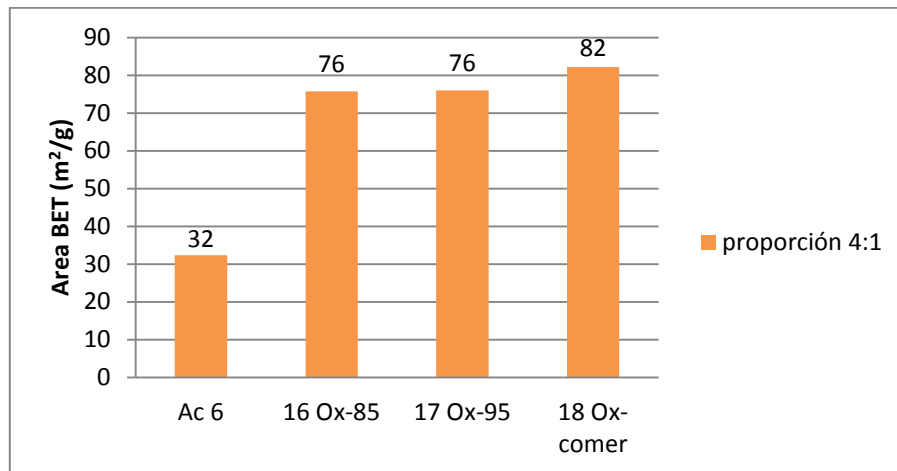


Figura 20. Área de la muestra activada Ac 6 y posterior oxidación.

Las muestras activadas a temperaturas de 400 y 500 °C, disminuyeron su área específica en la etapa de oxidación, lo cual probablemente se deba a la obstrucción de poro generado por la deposición de ceniza proveniente del tratamiento térmico del polisacárido natural. En la figura 21 se observa la disminución del área de la muestra Ac 4, desde el proceso de activación hasta la fase de oxidación.

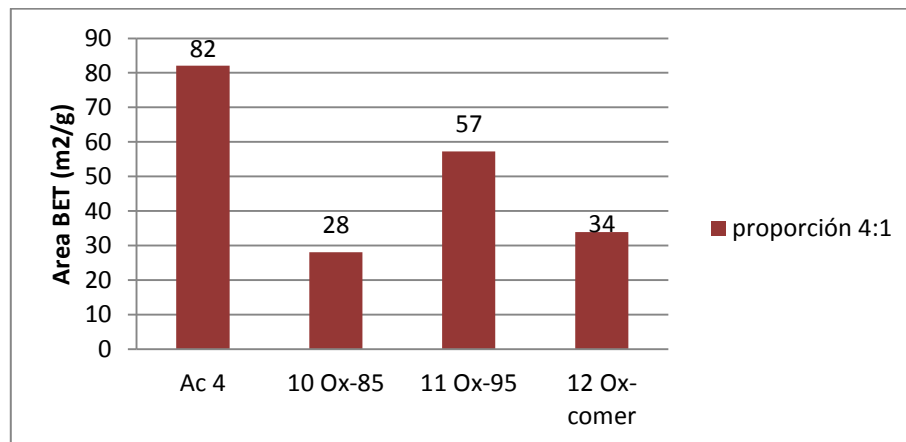


Figura 21. Área de la muestra activada Ac 4 y posterior oxidación.

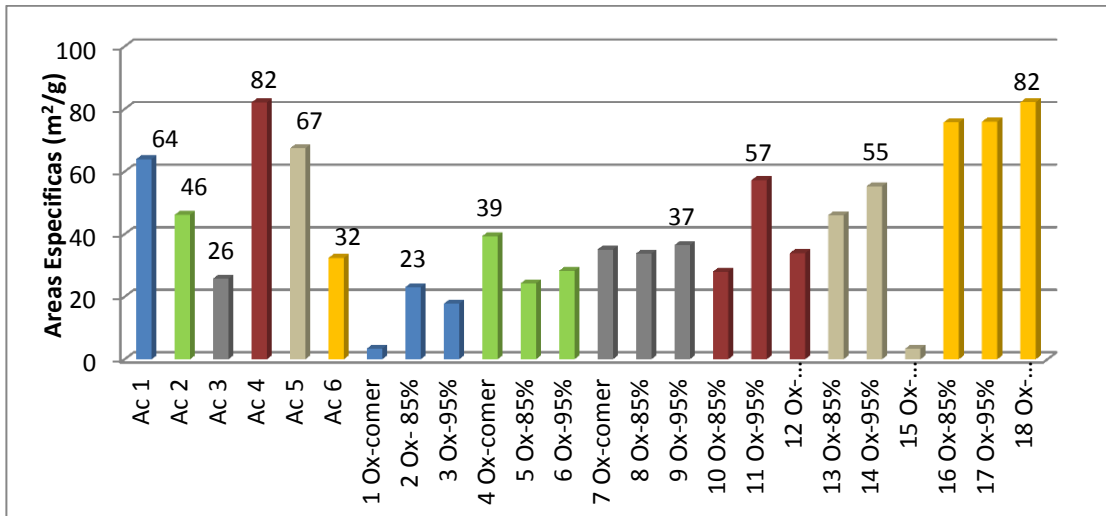


Figura 22. Áreas específicas de muestras activadas y oxidadas.

En la figura 22 se observan, todas las áreas de superficie obtenidas de los procesos de modificación del coque de petróleo. Donde la muestra Ac 4 presentó la mayor área de superficie a una temperatura de activación de 400°C en proporción 4:1 (coque: carbonato) y la muestra 18 Ox-comer presentó el mismo valor de área específica (82 m²/g), durante la etapa de oxidación a 350°C con la adición del polisacárido comercial.

4.4.2 Análisis MEB

Durante el proceso de oxidación, las muestras presentaron dos comportamientos distintos en la generación del área superficial, como se muestra en la Figura 23.

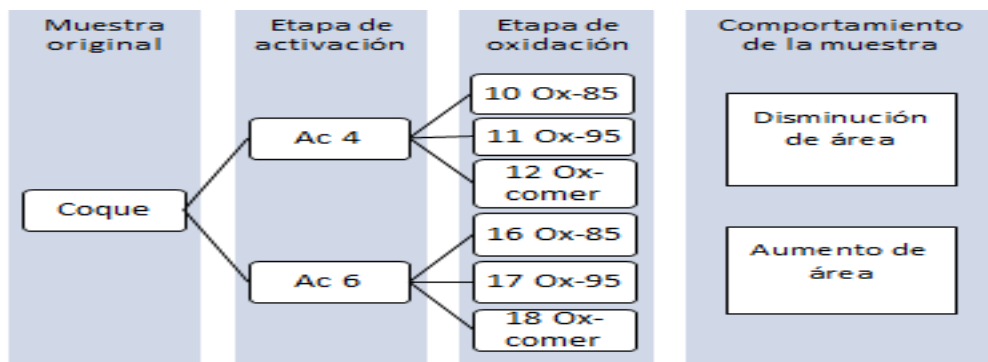


Figura 23. Grupos de muestras que presentaron cambios en las áreas de superficies posteriores al proceso de oxidación.

Las muestras al ser sometidas a otro proceso térmico sufren una disminución o aumento de su área, debido al contenido de asfaltenos presentes en el coque.

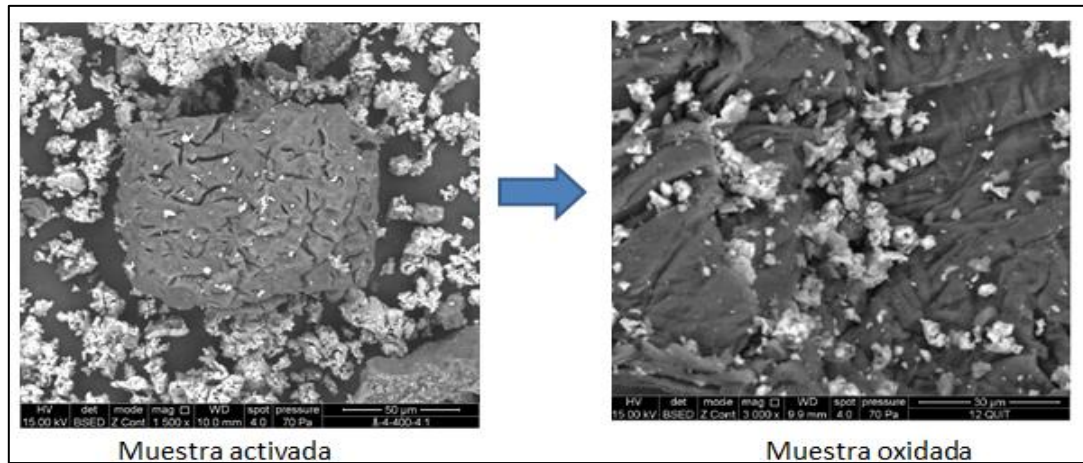


Figura 24. Disminución del área de la muestra Ac 4 luego del proceso de oxidación. En la figura 24 se observa como los espacios porosos creados previamente durante la activación se encuentran obstruidos por el polisacárido comercial adicionado en la etapa de oxidación; debido al diámetro menor de partícula que posee, permite un mayor ingreso al sólido obstruyendo los volúmenes del poro.

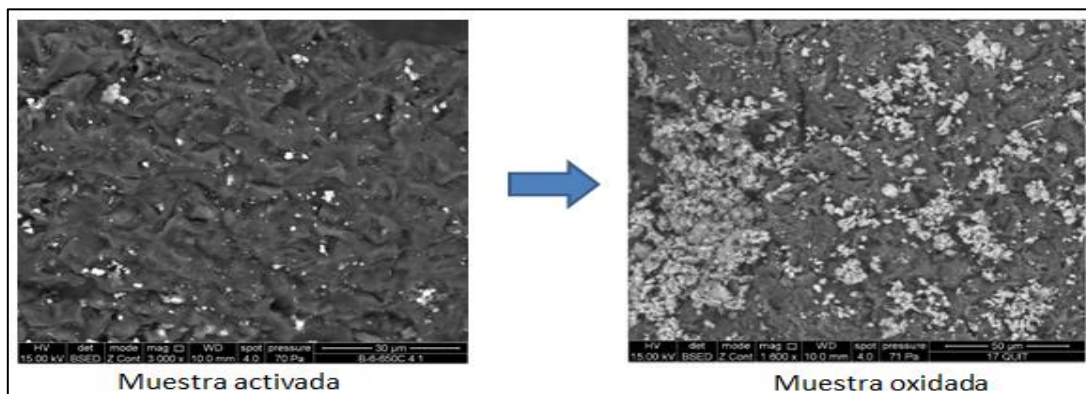


Figura 25. Incremento del área de la muestra Ac 6 luego del proceso de oxidación. Luego del proceso de activación, la muestra Ac 6 (Ver figura 25), no presentó grandes áreas superficiales tal como se observa en la imagen. Posteriormente fue sometida a la etapa de oxidación a 350°C, mediante la cual permitió generar

cavidades en la superficie del material, lo cual induce un aumento del área superficial del sólido, así como del área de microporo.

4.4.3 Análisis EDAX

Se realizó el análisis EDAX a las muestras con mayor área superficial obtenidas durante la oxidación. En la tabla 15 se indica la composición química de la muestra 17 Ox-95 la cual posee un área de 76 m²/g. un análisis comparativo del contenido de carbono del coque de petróleo original y el de la muestra activada y oxidada 17 Ox-comer, revelo una reducción del 57,15% en peso, pasando de 90,81% para el coque original a 38,91% para el sólido 17 Ox-comer, lo cual podría verificar el mecanismo de generación de porosidad por desprendimiento del CO₂ producto de la descomposición de carbono formado por reacción de la matriz carbonosa y el hidróxido alcalino correspondiente.

Tabla 15. Composición de elementos de la muestra 17 Ox-95.

| Muestra | % Peso | % Atómico |
|---------|--------|-----------|
| C | 38,9 | 54,3 |
| N | 3,4 | 4,02 |
| O | 25,6 | 27 |
| Na | 1,2 | 0,8 |
| Al | 0,8 | 0,4 |
| P | 1,9 | 1,06 |
| S | 5,9 | 3,12 |
| Ca | 21,5 | 9 |
| V | 0,8 | 0,3 |

Luego del proceso de oxidación se observa en la tabla 15, que los elementos carbono, oxígeno y calcio se encuentran nuevamente en mayor proporción, existiendo un aumento en el contenido del calcio en comparación con las muestras activadas. Además de estar presentes los mismos elementos nitrógeno, sodio, vanadio, aluminio y azufre, aparece otro elemento como el fósforo (P). Este aumento del contenido de calcio y la identificación del fósforo en la muestra, es producto de la adición del quito sano, el cual es un polisacárido natural proveniente de las cascaras de crustáceos marinos cuyo procesamiento involucra un tratamiento inicial con ácidos minerales.

4.4.4 Análisis de difracción de rayos x (DRX)

El patrón de difracción del sólido 12 Ox-comer, después de la oxidación con el polisacárido, se indica en la figura 26, donde se aprecia como fases predominantes el carbonato de calcio (CaCO_3), el hidróxido de calcio (CaOH) y el sulfato de calcio (CaSO_4). Al comparar los difractogramas antes y después de la adición del polisacárido, se puede observar la presencia de fases de carbonato de calcio y sulfato de calcio en los análisis, lo que indica que estas fases no sufrieron cambios químicos durante los procesos de oxidación del coque.

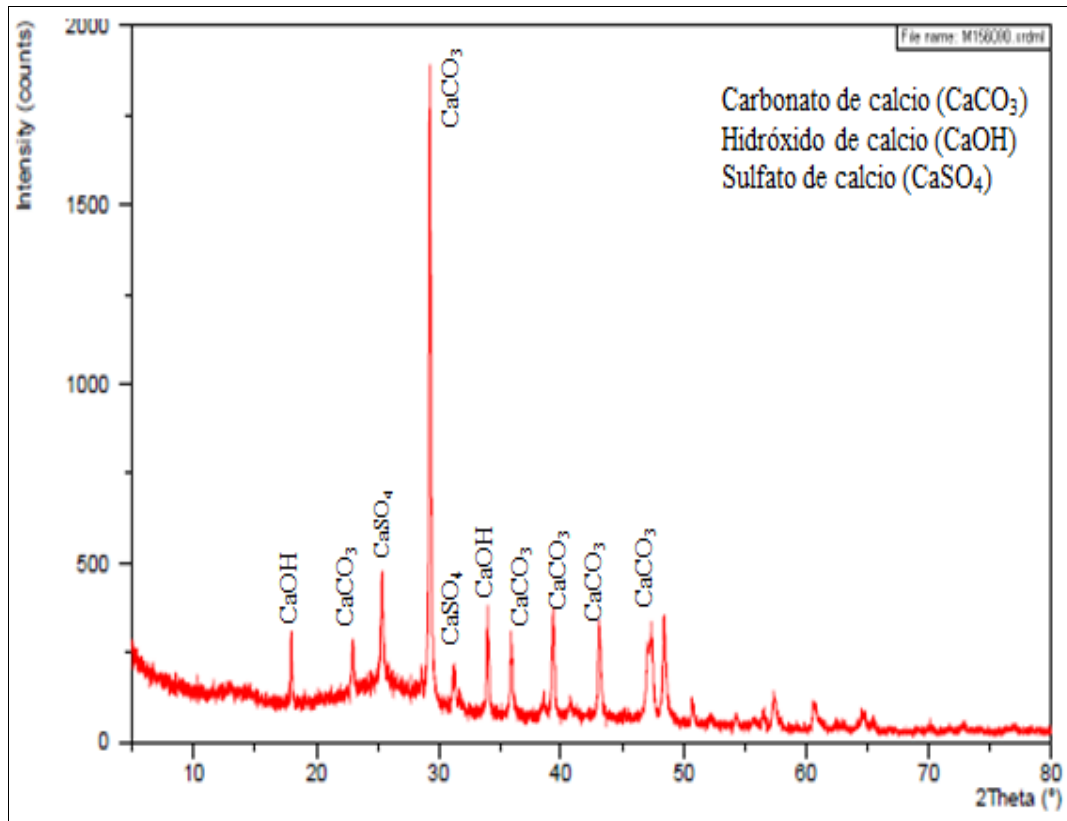


Figura 26. Difractograma de la muestra 12 Ox-comer posterior a la oxidación.

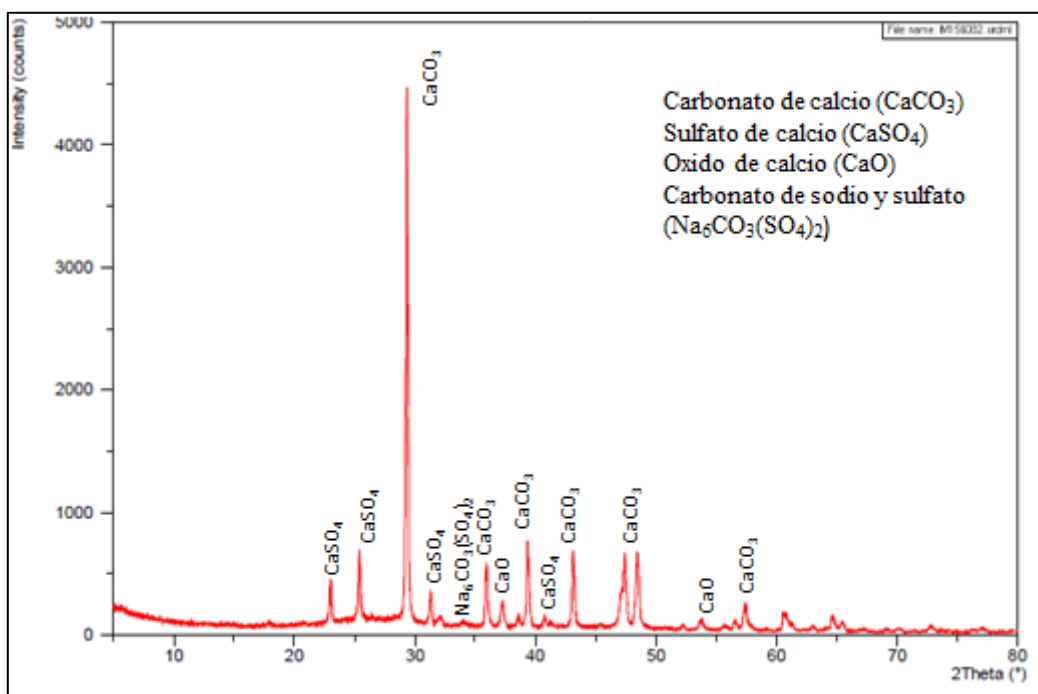


Figura 27. Difractograma de la muestra 4 Ox-comer posterior a la oxidación.

Al observar el difractograma de la muestra Ox 4-comer, se aprecia la fase de calcita y sulfato de calcio y óxido de calcio en las reflexiones $2\Theta=36,01^\circ$ y $53,73^\circ$ proveniente de la calcinación del carbonato de calcio. Además se puede observar la presencia de un compuesto denominado burkeita (Jhon Warren, 2016) el cual es una mezcla de sulfatos y carbonatos ($\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$) de sodio con reflexiones a $2\Theta=34^\circ$.

4.5 Pruebas de sorción de H_2S del coque de petróleo modificado.

Para evaluar el comportamiento del sólido a través de una corriente de gas, se realizó el estudio de sorción con un flujo de H_2S de alta pureza (1.10^6 ppm) en un reactor, con una presión de 60 psi a 25°C por un tiempo de 24 horas. Mediante la ecuación 3,1 (Ver sección de marco metodológico), se pudo determinar la capacidad de sorción del sólido activado y oxidado.

La capacidad de sorción de las muestras activadas se muestran en la tabla 16, donde se observa que la muestra Ac 4 presentó una capacidad de 61.5 mg $\text{H}_2\text{S}/\text{g}$, la muestra

Ac 5 una capacidad de 77 mg H₂S/g y la muestra Ac 6 una capacidad de 65,1 mg H₂S/g. En tal sentido la muestra Ac 5 presentó mayor capacidad de sorción de H₂S que el resto de las muestras, con un área superficial comparable a la muestra Ac 4.

Tabla 16. Capacidad de sorción de H₂S en muestras activadas.

| Muestra Activadas | Temperaturas de activación (°C) | M(coque/CaCO ₃) | Capacidad (mg H ₂ S/g) |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| Ac 1 | 400 | 2:1 | 55,6 |
| Ac 2 | 500 | 2:1 | 6,8 |
| Ac 3 | 650 | 2:1 | 24,9 |
| Ac 4 | 400 | 4:1 | 61,5 |
| Ac 5 | 500 | 4:1 | 77,2 |
| Ac 6 | 650 | 4:1 | 65,1 |

Las mayores capacidades de sorción se presentaron en los sólidos tratados térmicamente con las mayores proporciones coque-carbonato (4:1), lo cual verifica que la fase activa hacia la sorción de H₂S está representada principalmente por el coque de petróleo. Además se observa que el aumento del área superficial no es una variable que influye notablemente en el incremento de la capacidad de sorción. Como se aprecia la muestra Ac 2 con un área superficial de 46 m²/g, presentó menor capacidad en comparación con el resto de los sólidos analizados.

La creación de centros activos en las muestras influye en la capacidad de sorción. El carbonato de calcio se incorporó mucho mejor en las muestras de mayor proporción, permitiendo que se generen más centros activos induciendo la quimisorción con la molécula de H₂S.

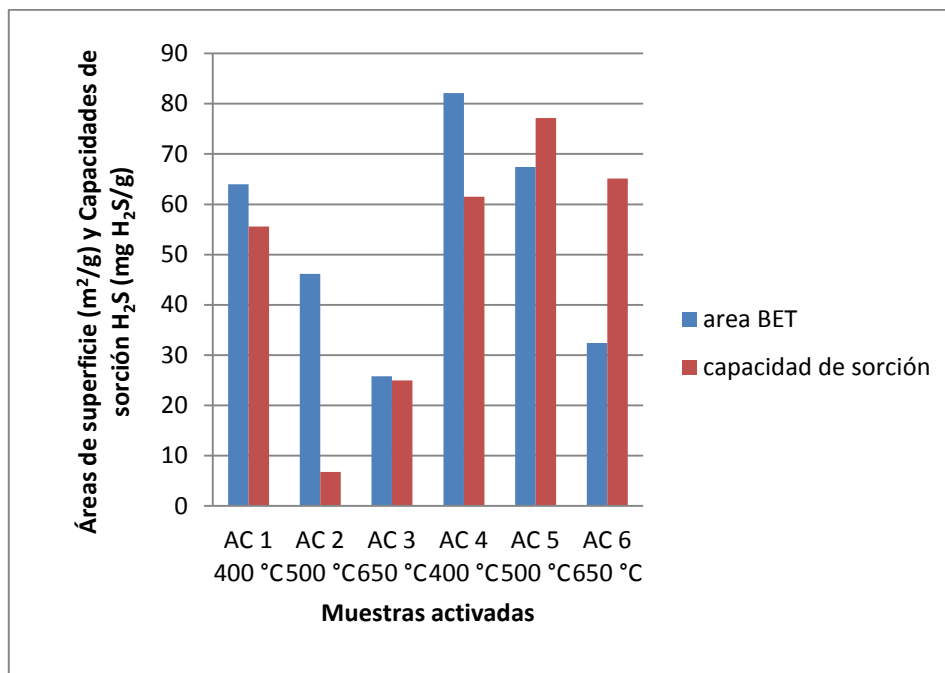


Figura 28. Correlación de área superficial vs capacidad de sorción de H₂S en muestras activadas.

De acuerdo a la figura 28, comparando el efecto del área específica generada en el coque de petróleo con la capacidad de sorción de H₂S obtenida, se puede establecer que la generación del área en el sólido no resulta en una mayor capacidad de sorción de H₂S. La adición del biomineral natural influyó positivamente en el aumento de la capacidad, a mayor temperatura de activación se obtuvieron mayores proporciones de compuestos ricos en óxido de calcio que permitieron generar la formación de enlaces con la molécula de H₂S, obteniendo compuestos como el sulfato de calcio (CaSO₄), lo cual fue verificado en el análisis de difracción.

En la etapa de oxidación las muestras 1 OX-comer, 4 Ox-comer, 12 Ox-comer y 18 Ox-comer son las que presentaron mayores capacidades de sorción de H₂S, tal como se muestra en la tabla 17. La muestra 1 Ox-comer presenta la mayor capacidad de sorción de todas las muestras, en el orden de 73,4 mg H₂S/g.

Tabla 17. Capacidad de sorción de H₂S en muestras oxidadas.

| Muestras Oxidadas | Proporción m/m (Ac/Polisacárido) | Capacidad (mg H ₂ S/g) |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 Ox-comer | 1:1 | 73,4 |
| 2 Ox-85 | 1:1 | 29,8 |
| 3 Ox-95 | 1:1 | 34,4 |
| 4 Ox-comer | 1:1 | 61,7 |
| 5 Ox-85 | 1:1 | 22,3 |
| 6 Ox-95 | 1:1 | 17,5 |
| 7 Ox-comer | 1:1 | 38,9 |
| 8 Ox-85 | 1:1 | * |
| 9 Ox-95 | 1:1 | * |
| 10 Ox-85 | 1:1 | * |
| 11 Ox-95 | 1:1 | * |
| 12 Ox-comer | 1:1 | 32,3 |
| 13 Ox-85 | 1:1 | 12,8 |
| 14 Ox-95 | 1:1 | 31,7 |
| 15 Ox-comer | 1:1 | 65 |
| 16 Ox-85 | 1:1 | 13,1 |
| 17 Ox-95 | 1:1 | 31,2 |
| 18 Ox-comer | 1:1 | 49,9 |
| *Muestras que no presentaron capacidad de sorción Ox-Comer: Polisacárido comercial Ox-85: Polisacárido Desacetilado 85% Ox-95: Polisacárido Desacetilado 95% | | |

Las muestras 8 Ox-85, 9 Ox- 95, 10 Ox-comer y 11 Ox-95 fueron muestras oxidadas con polisacáridos de 85 y 95 % de desacetilación, utilizando como precursor coque activado de proporción 2:1 a 650°C para los dos primeros y de proporción 4:1 a 400°C para los dos últimos. Estas muestras no presentaron un aumento significativo en el contenido de azufre posterior a la prueba de sulfuración, por lo que las capacidades de sorción son muy pequeñas.

El grupo de muestras 13 Ox-85, 14 Ox-95 y 15 Ox-comer fueron oxidadas con polisacáridos a partir de coque activado a 500°C de capacidad de sorción 77,2 mg H₂S/g. Las muestras oxidadas derivadas de Ac 5, presentan capacidades menores en

comparación a su precursor carbonáceo, resultando la muestra 15 Ox-comer la que presenta mayor capacidad de sorción con 65 mg H₂S/g.

Comparando las áreas de cada muestra oxidada con su capacidad para la sorción (Figura 29), se evidencia que al igual que en las muestras activadas, la generación de área no favorece significativamente una mayor capacidad de sorción de H₂S, incluso las muestras 8 Ox-85, 9 Ox-95, 10 Ox-comer y 11 Ox-95 no presentaron sorción importante de este gas. Las muestras 10x-comer y 15 Ox-comer que poseen menores áreas fueron las que presentaron mayores capacidades del orden de 73 y 65 mg H₂S/g. Los compuestos carbonaticos además del polisacárido comercial ubicados en los espacios porosos, generan una mayor afinidad hacia la molécula de H₂S.

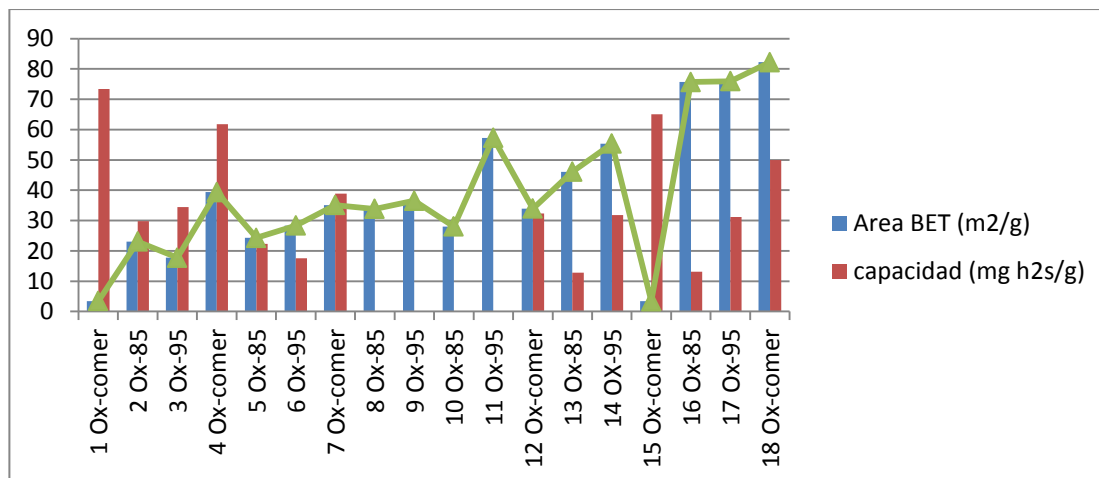


Figura 29. Correlación de área superficial vs capacidad de sorción de H₂S de muestras oxidadas.

En líneas generales, a pesar de que las muestras fueron oxidadas con distintos polisacáridos, la adición de los mismos, no induce a una mejora significativa de las capacidades de sorción de H₂S. En la tabla 18 se muestran las capacidades de sorción de los polisacáridos naturales utilizados. En la cual el polisacárido de 95 % de desacetilación y el polisacárido comercial exhibieron capacidades de sorción entre 22 y 25 mg H₂S/g, mientras que el polisacárido de 85 % presentó una muy baja capacidad de sorción del gas en el orden de 13 mg H₂S/g.

Tabla 18. Capacidad de sorción de los tipos de polisacáridos y coque de petróleo.

| Muestra | Capacidad (mg H ₂ S/g) |
|------------------------|-----------------------------------|
| Polisacárido comercial | 25 |
| Polisacárido 95% | 22 |
| Polisacárido 85% | 13 |
| Coque original | Sin sorción |

4.5.1 Análisis termogravimétrico del quitosano desacetilado 85% y comercial.

Las figuras 30 y 31 muestran termogramas (TGA) y su derivada correspondiente (DTG) para el quitosano comercial y el quitosano al 85%, respectivamente. En ambos termogramas se puede observar que no ocurre degradación apreciable antes de 300°C. Para el quitosano al 85%, la pérdida de peso toma lugar en varias etapas. La primera etapa inicia en 27,4°C hasta los 212,8°C (140,7°C para el quitosano comercial), con una pérdida de masa de 9% para la muestra nacional y 2,5% para el quitosano comercial. La segunda etapa comienza a 212,8°C hasta 358,9°C (440,8 para el quitosano comercial), alcanzando un máximo de pérdida de peso de 32,7% para el quitosano con 85% y 53,35% para el quitosano comercial entorno a los 310°C. La primera etapa es atribuida a la pérdida de agua, mientras la segunda corresponde a la descomposición (térmica y oxidativa) del quitosano, así como la vaporización y eliminación de productos volátiles.

De acuerdo a Nieto y col (1991), la pirólisis de los polisacáridos comienza con la ruptura al azar de los enlaces glucosídicos (C-O-C), seguido por la descomposición y formación de ácido acético y butírico así como una serie de ácidos grasos inferiores, donde C₂, C₃ y C₆ predomina.

El tercer evento térmico (354,8 a 439,06 °C) observado en el termograma de la figura 30 está relacionado a la lenta descomposición del residuo carbonáceo. En las curvas de energía (DSC) de ambas muestras de quitosano, se aprecia un pico endotérmico alrededor de 86,7°C (80,2°C para el quitosano comercial) asociado a la pérdida de agua. Posteriormente se observa otro pico alrededor de 314°C representando una

señal exotérmica relacionada con la descomposición de las unidades glucosaminas del quitosano.

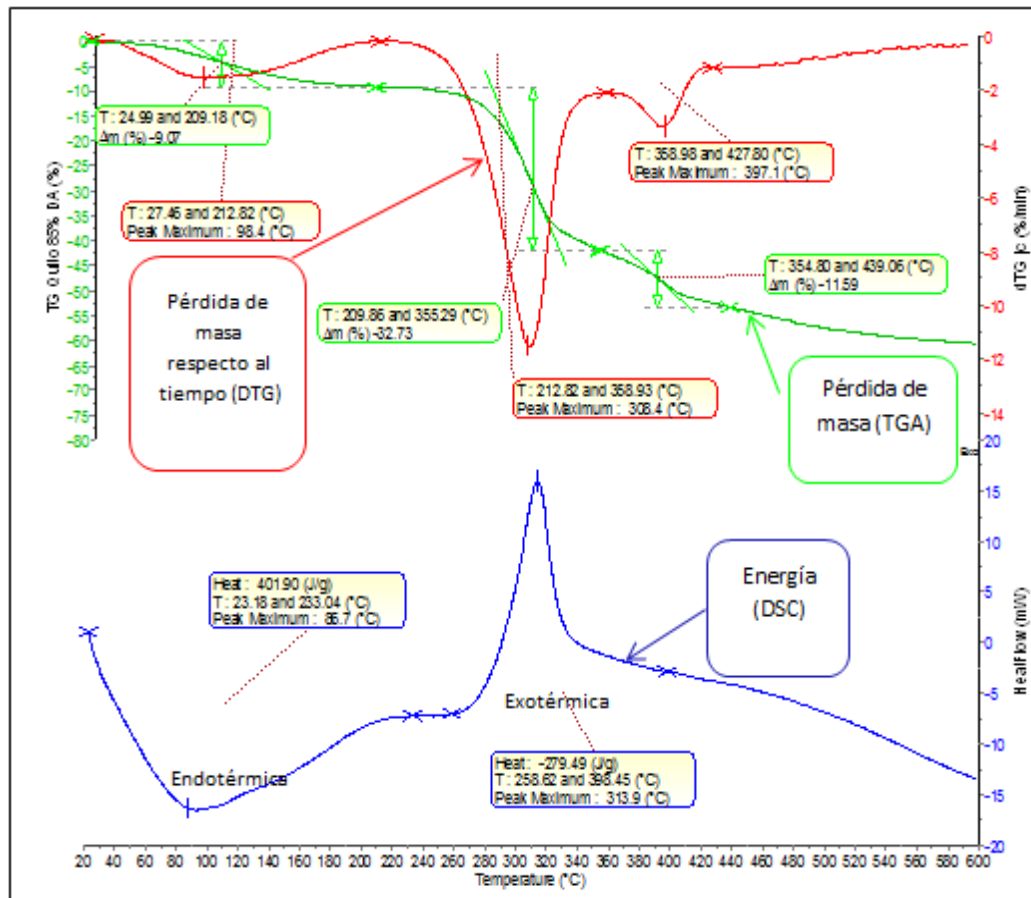


Figura 30. Análisis termogravimetrico del polisacárido 85%.

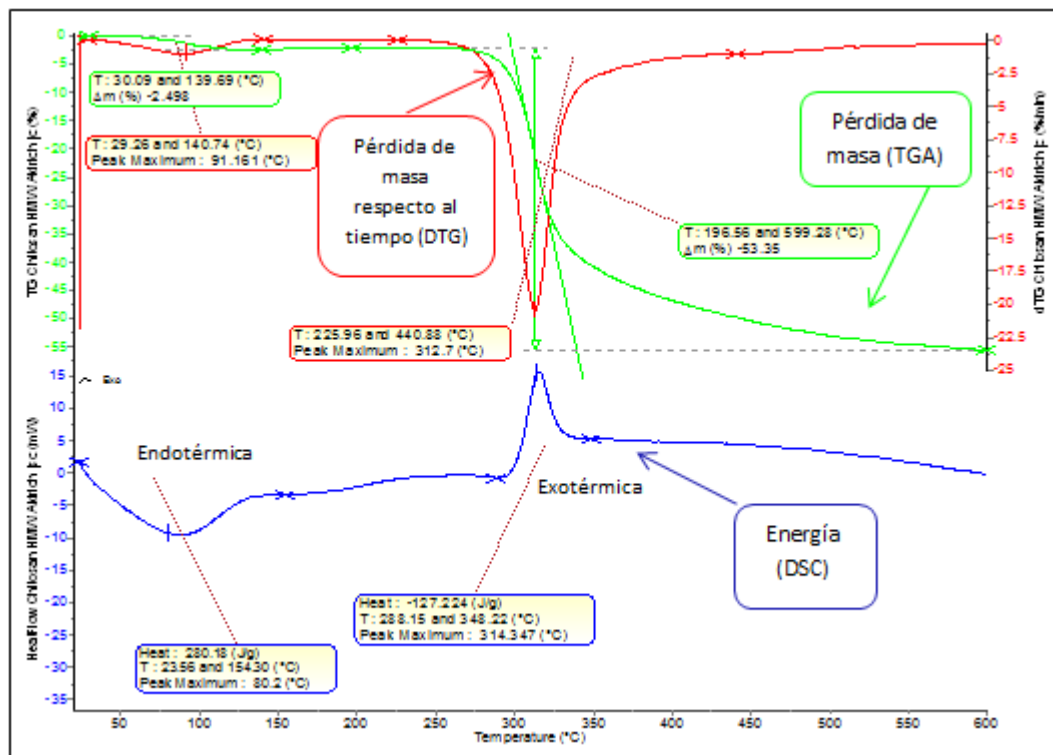


Figura 31. Análisis termogravimetrico del polisacárido comercial.

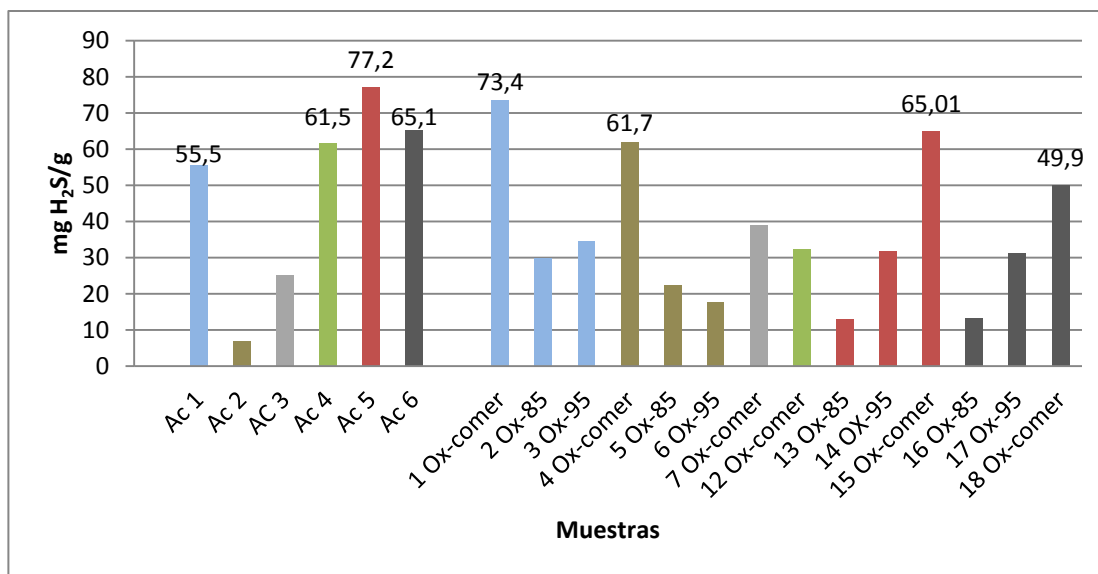


Figura 32. Capacidad de sorción de muestras activadas y oxidadas.

De la figura 32 se observa, que las muestras oxidadas de cada grupo, las que obtuvieron mayores capacidades de sorción fueron las muestras modificadas con el polisacárido comercial, a pesar de que este sólido (quitosano comercial) por sí solo no presentó una significativa capacidad de sorción de H_2S (22 mg H_2S/g). Observando el total de las capacidades de sorción, las muestras activadas con mayor proporción en masa Coque/ $CaCO_3$ (4:1) presentan altas capacidades sin necesitar la adición de otros compuestos. Por lo tanto, el tratamiento térmico de coque de petróleo con biominerales naturales provenientes de conchas de moluscos para su activación, representa un método alternativo, que mejora las propiedades físicas y químicas de esta matriz carbonácea, al tiempo que permite valorizar estas corrientes de desechos. De hecho, la disposición de residuos de conchas de moluscos como parte de la actividad pesquera en Venezuela, se ha convertido en un problema ambiental. Cada año cientos de toneladas de residuos de conchas de bilvos son vertidos al océano o apilados en zonas costeras, generando un gran impacto en zonas de alta sensibilidad ecológica.

Por otra parte, el perfil de caída de presión permite apreciar el comportamiento de sorción de H_2S por parte del coque modificado, hasta alcanzar un estado de equilibrio o saturación.

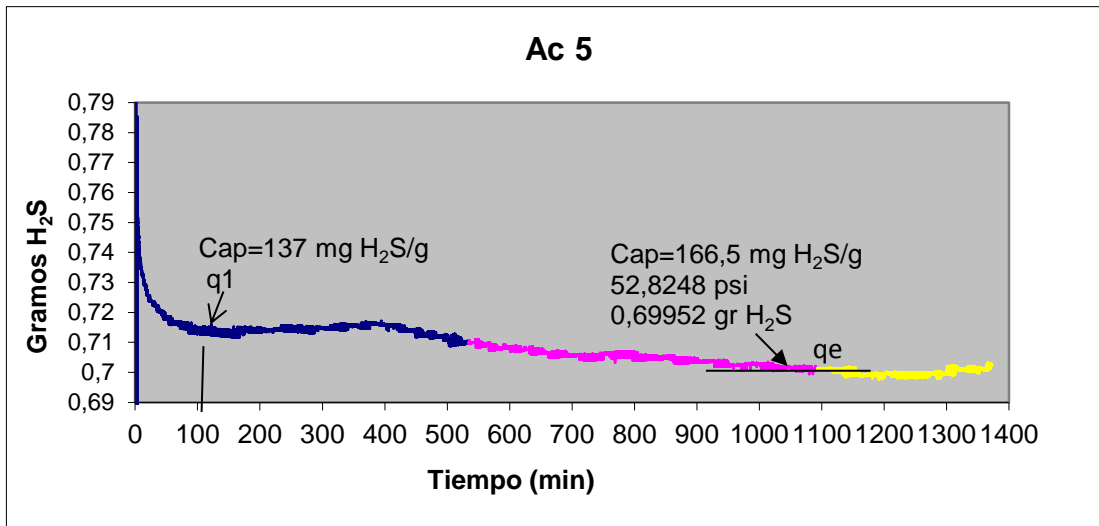


Figura 33. Caída de presión de la muestra Ac 5 a través de un sistema estático.

De la figura 33 se observa como el sólido alcanza una capacidad final o de equilibrio de 166,5 mg H₂S/gr en un tiempo de 21 horas. Sin embargo alcanza la mayoría de su capacidad en un tiempo de 120 min (C=137 mg H₂S/gr) alcanzando un 82,2 % de su capacidad final. Por lo tanto el sólido se satura en tiempos relativamente cortos. Esto indica que la captura de H₂S se puede llevar a cabo eficazmente en ciclos cortos de sorción, lo cual resulta muy ventajoso para aplicaciones prácticas.

En la figura 34 se aprecia como la muestra en el interior del reactor es sometida a una presión inicial de H₂S, la cual va disminuyendo en el tiempo, debido a la sorción que realiza el coque de petróleo modificado hasta alcanzar su saturación.

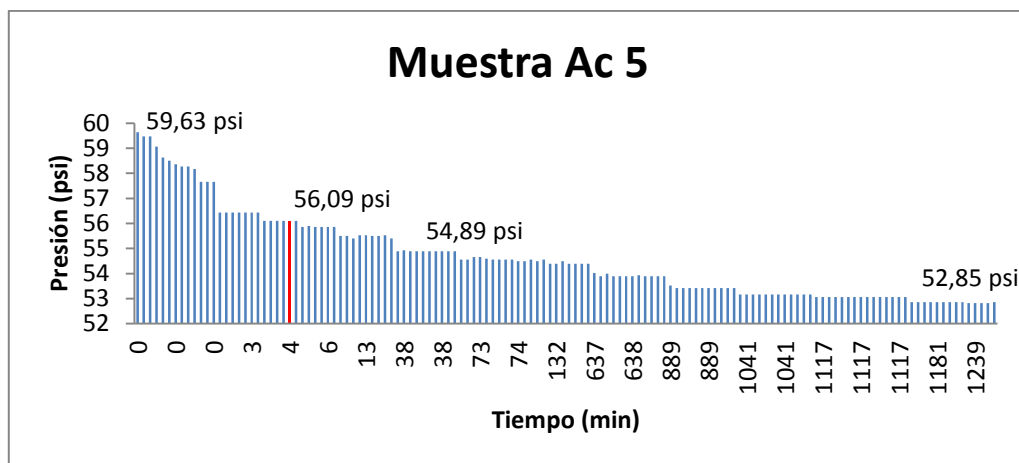


Figura 34. Tiempo de saturación del coque de petróleo activado de la muestra Ac 5.

Durante el proceso de sorción se produce una acumulación de H₂S sobre la superficie del coque sorbente, que va acompañada de una disminución de la concentración de H₂S en fase gaseosa, lo cual se manifiesta por las caídas de presión del sistema. Debido a este hecho, la velocidad de sorción irá disminuyendo a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que la velocidad de desorción irá aumentando. Llegará, por lo tanto, un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. En ese momento se habrá alcanzado el equilibrio de sorción.

Entre las propiedades esperadas de un buen sorbente, la cinética de sorción rápida es una de las más críticas ya que el tiempo de residencia requerido para completar el proceso de captura, el tamaño del lecho de sorción y por consiguiente los costos de capital están intrínsecamente asociados con la velocidad de adsorción (Sevilla y Fuertes, 2011). En este sentido, los parámetros cinéticos de sorción de la muestra Ac 5, empleando diferentes modelos, se muestra en la tabla 19 a temperatura ambiente, obteniéndose que el modelo de pseudo segundo orden representa el mejor ajuste lineal.

Tabla 19. Parámetro cinético de la sorción de H₂S sobre el coque activado Ac 5.

| Modelos cinéticos | Parámetros | Valores |
|---|------------------------------|---------|
| Pseudo-primer orden | k(1/min) | 0,0023 |
| | qe (mg/g) | 54,23 |
| | R ² | 0,87 |
| Pseudo-segundo orden | K(g/mg min) | 0,00009 |
| | qe(mg/g) | 172,41 |
| | h((mg/g min) | 2,68 |
| | R ² | 0,99 |
| Difusión intra-partícula Serie 3 | k (mg/g min ^{1/2}) | 1,52 |
| | C (mg/g) | 111,93 |
| | R ² | 0,91 |

Las gráficas de las figuras 35, 36 y 37 corresponden a las curvas de los modelos cinéticos aplicados a la muestra de coque activado Ac 5, la cual fue expuesta al sulfuro de hidrógeno a temperatura ambiente (25 °C) mediante el sistema estático de medición.

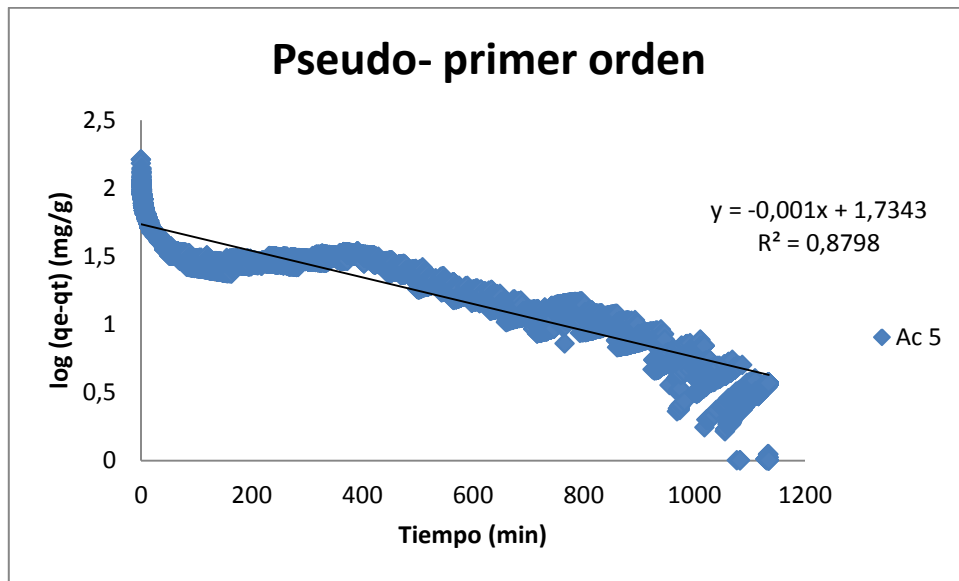


Figura 35. Cinética de sorción de H₂S según modelo de pseudo primer orden para el coque activado Ac 5.

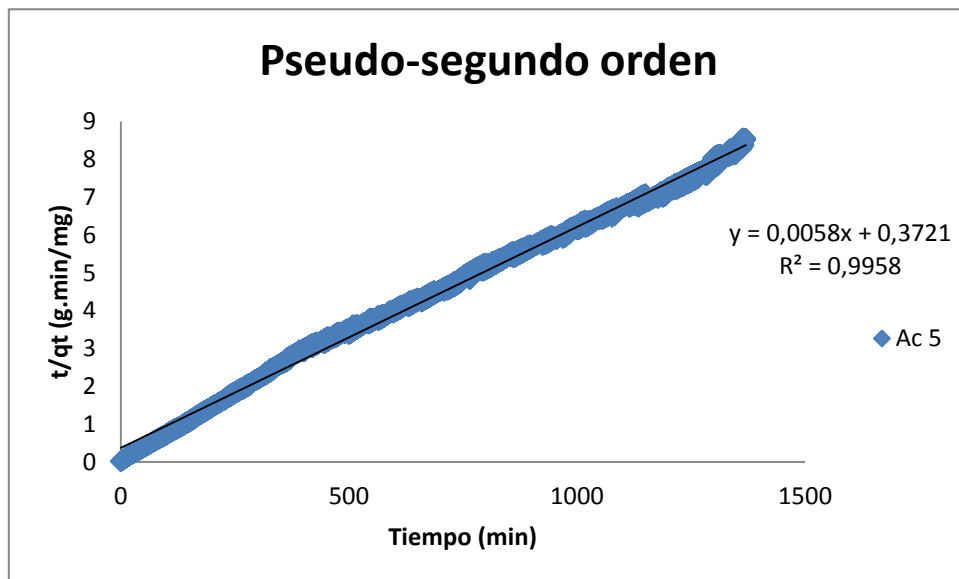


Figura 36. Cinética de sorción de H₂S según modelo de pseudo segundo orden para el coque activado Ac 5.

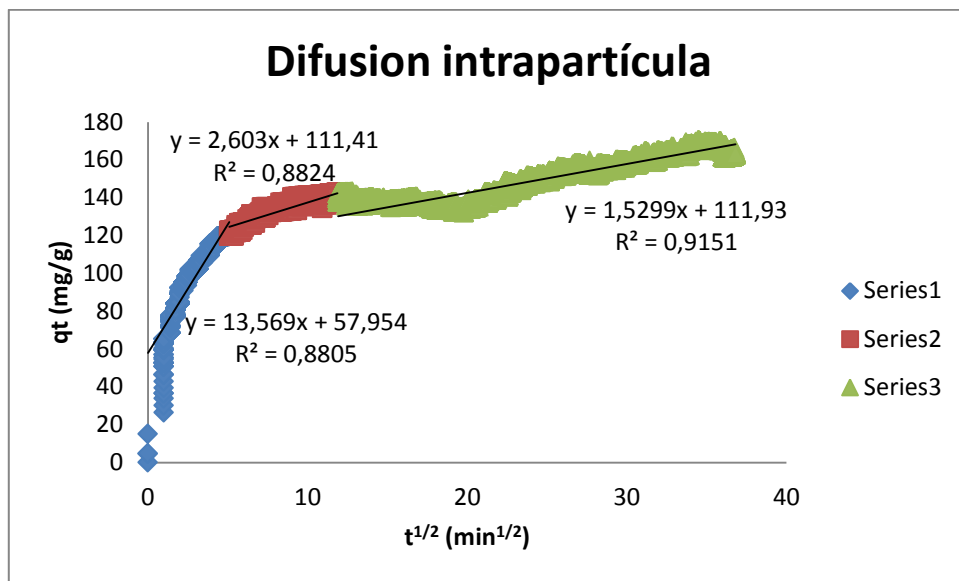


Figura 37. Cinética de sorción de H₂S según modelo de difusión intra-partícula para el coque activado Ac5.

De las gráficas se observa que el modelo cinético de pseudo-segundo orden presenta un coeficiente de correlación más cercano a 1 ($R^2=0,99$), comparado con el modelo cinético de pseudo-primer orden ($R^2=0,87$). Siguiendo este modelo de pseudo-segundo orden, y conociendo la ecuación de la recta, se establece que $h = k \cdot q_e^2$ mediante la cual se determinó la constante cinética y la capacidad de sorción de H₂S en el equilibrio del orden de 172,41 mg/g, el cual es un valor muy cercano a la capacidad calculada en el perfil de presión del sistema (166,5 mg H₂S/g, Figura 33). En tal sentido se establece el modelo de pseudo segundo orden, como el que representa el mejor ajuste al comportamiento de sorción del sulfuro de hidrógeno en el coque de petróleo.

Luego de conocido el mejor modelo que representa la cinética de sorción del sulfuro de hidrógeno en el coque de petróleo; se realizaron pruebas a diferentes temperaturas como se muestra en la tabla 20 para observar el comportamiento de este gas agrio en el sorbente.

Tabla 20. Efecto de la temperatura sobre la cinética de sorción de H₂S del coque activado Ac 5.

| Modelos cinéticos | Parámetros | 25°C | 50°C | 80°C |
|----------------------|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Pseudo-segundo orden | K(g/mg min) | 2,3e ⁻⁵ | 8,2e ⁻⁵ | 8,3e ⁻⁵ |
| | qe(mg/g) | 142,31 | 161,29 | 105,26 |
| | h((mg/g min) | 0,61 | 2,15 | 0,92 |
| | R ² | 0,98 | 0,98 | 0,91 |

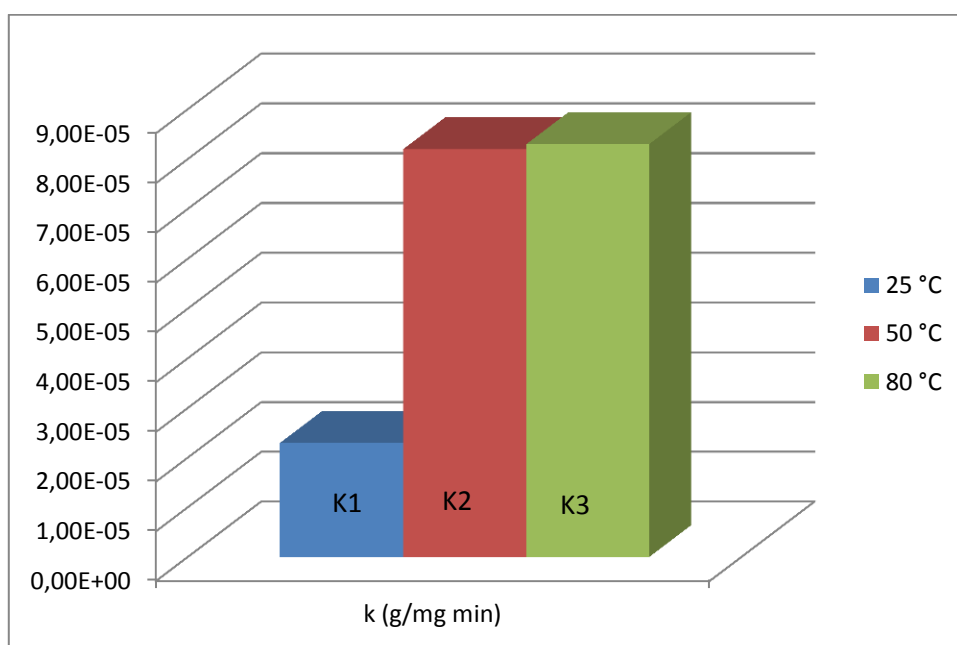


Figura 38. Comparación de las constantes cinéticas del modelo de pseudo segundo orden.

Observando los valores obtenidos de las constantes cinéticas de la figura 38, se aprecia que al incrementar la temperatura de la muestra, la velocidad de reacción aumenta de igual forma, lo cual confirma que el aumento de movilidad molecular de H₂S por incremento de la energía térmica facilita la difusión de H₂S hacia los sitios activos de sorción en la red carbonosa del coque. Sin embargo comparando las constantes cinéticas de las muestras a 50 y 80 °C, estas poseen valores muy similares, por lo que el aumento de la temperatura por encima de 50°C, no incrementa en gran

medida la velocidad de reacción, estableciéndose esta temperatura como la óptima para iniciar la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el coque de petróleo.

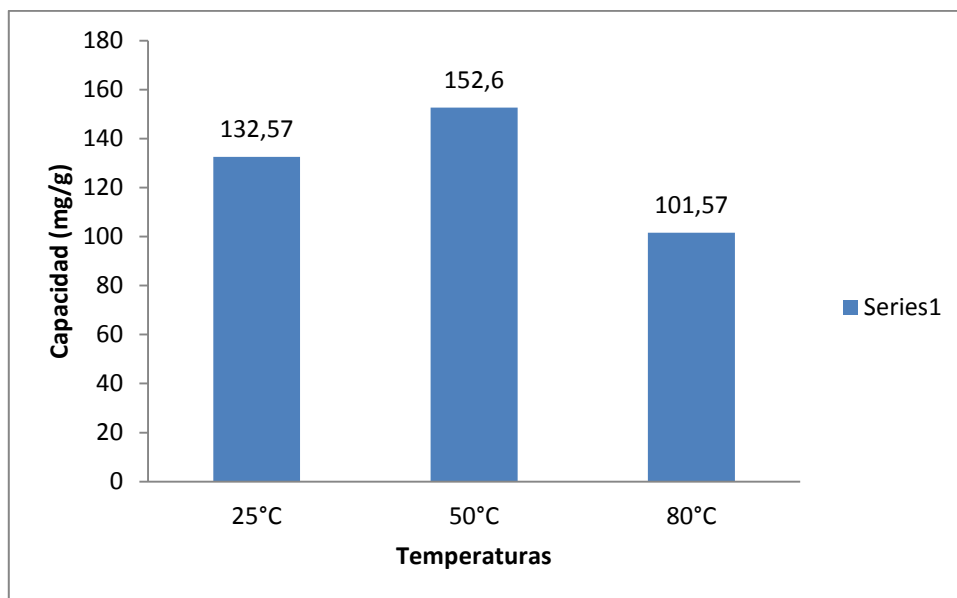


Figura 39. Capacidad de sorción de H₂S de coque activado diferentes temperaturas.

Comparando las capacidades de sorción en la figura 39, la capacidad de sorción de H₂S del coque Ac 5 a una temperatura de 50 °C es mayor (152,6mg/g), en comparación a aquella medida a temperatura ambiente (132,57 mg H₂S/g) y a 80°C (101,57 mg H₂S/g), estableciéndose nuevamente la temperatura de 50 °C como la temperatura óptima para la captura del gas. Sin embargo el sorbente presentara una buena capacidad de sorción en caso de ser utilizado para la sorción de gases agrios a temperatura ambiente.

La energía de activación del proceso de sorción de H₂S por el coque activado fue determinada mediante la ecuación de Arrhenius, obteniendo un valor de energía de activación de 20 kJ/mol, verificando de este modo que la sorción de H₂S sobre coque activado con biominerales marinos procede a través de interacciones débiles entre el sorbente y el H₂S (fisisorción), lo cual indica a su vez un bajo requerimiento energético para la regeneración del sorbente.

4.6 Selectividad de sorción del coque funcionalizado con mezclas de gases agrios H₂S/CO₂.

El estudio de selectividad de gases agrios se realizó a las muestras oxidadas que presentaron altas capacidades de sorción de H₂S en condiciones estáticas con flujo concentrado, las cuales se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21. Selectividad de gases agrios H₂S/CO₂ a 50 ppm en coques modificados en condiciones de 25°C y 60 psi.

| Muestras | Azufre (%) | Capacidad H ₂ S (mg/g) |
|----------------|------------|-----------------------------------|
| 1 Ox-comer | 5,6 | ----- |
| 4 Ox-comer | 5,6 | ----- |
| 5 Ox-85% | 5,6 | ----- |
| 6 Ox-95% | 5,6 | ----- |
| 12 Ox-comer | 5,6 | ----- |
| 15 Ox-comer | 5,6 | ----- |
| 17 Ox-95% | 5,6 | ----- |
| 18 Ox comer | 5,6 | ----- |
| Coque original | 5,6 | ----- |

Como se observa en la tabla 21, las muestras no presentaron capacidad de sorción en atmosferas con bajas concentraciones de gas (50 ppm) a temperatura ambiente y 60 psi de presión parcial de H₂S, ya que el contenido de azufre del coque activado y oxidado permanece invariable después de la sulfuración. Como se determinó anteriormente, la sorción del H₂S por el coque de petróleo se produce a altas concentraciones y a temperaturas moderadas (50 °C).

4.7 Proceso comercial de endulzamiento del gas natural

El proceso de endulzamiento del gas natural es un proceso de gran importancia ya que implica la remoción de gases ácidos de la corriente del gas a través de procesos de sorción con solventes físicos, químicos o mixtos. El proceso de endulzamiento utilizado implica, un proceso de sorción a través de lechos fijos o lechos secos. En donde se utilizan sólidos, los cuales se encuentran empacados en torres de sorción reteniendo selectivamente las moléculas del gas.

Se contempla el endulzamiento del gas a fin de remover el H₂S. El primer contacto del gas, es en el separador de entrada, es aquí donde se lleva a cabo la separación de impurezas líquidas, que todavía se encuentran en la corriente del gas natural, aquí debe quedar el agua y los hidrocarburos líquidos que se hayan condensados en procesos anteriores o simplemente del proceso de transporte de la corriente de gas. El gas que sale del separador entra a la planta de endulzamiento para remover el sulfuro de hidrógeno según especificaciones COVENIN 3568-2:2000; luego el gas natural dulce es enviado a un centro operativo donde es sometido a procesos de compresión, para luego ser llevado a la planta de extracción de líquidos y posteriormente enviado al mercado interno nacional o directamente a la planta de fraccionamiento y despacho de José (Figura 40).

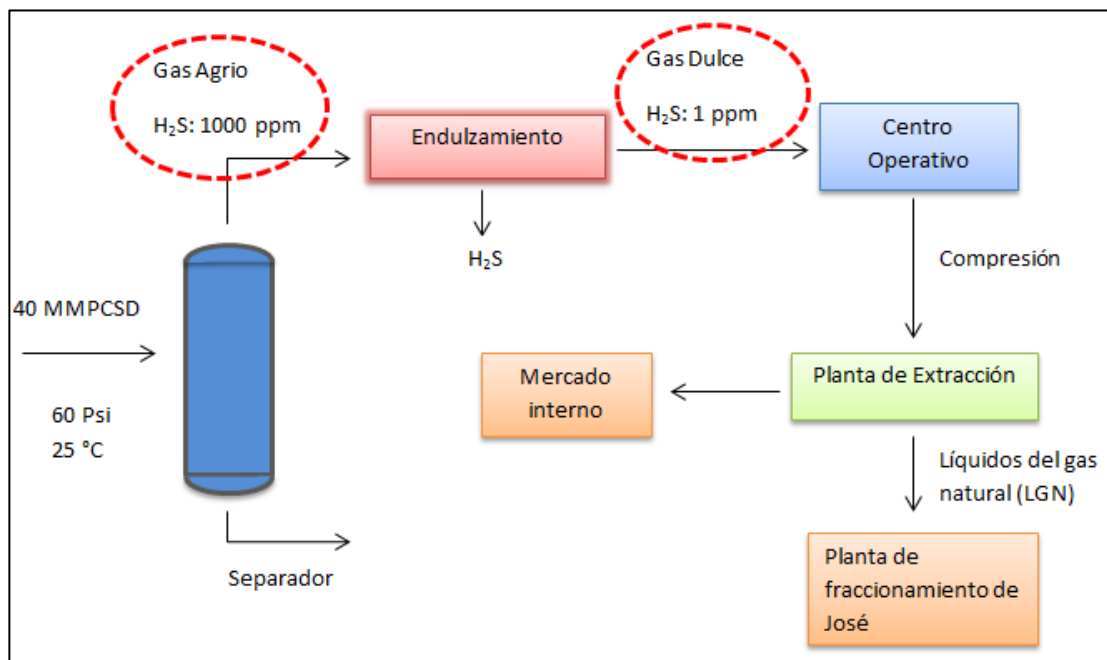


Figura 40. Proceso comercial de endulzamiento del gas natural [48].

4.8 Consideraciones técnicas para la estimación del volumen de sorbente requerido para el procesamiento del gas natural.

A fin de estimar la volumetría requerida del sorbente en el proceso de endulzamiento de gas natural, se considera una corriente de caudal igual a 40 MMPCSD, que ingresaran al separador a una presión de 60 psi y una concentración de 1000 ppmv de H₂S [48]. La capacidad de sorción de la muestra Ac 5 es igual a $77,17 \frac{mgH_2S}{g \text{ sorbente}}$ o su equivalente en kilogramos $0,07717 \frac{kgH_2S}{g \text{ sorbente}}$. Adicionalmente, tomando en cuenta un tiempo de saturación de la muestra en 4 min (ver figura 34), la cantidad de H₂S a remover por día será de 27, 78 kg de H₂S/día.

Por otra parte considerando una presión de entrada de 60 psi, mediante la ley de gases ideales, para la separación de líquidos originados durante el transporte del gas, se estimó un volumen de gas a la entrada de la torre de 277.505 m³/d. El proceso de endulzamiento consistirá en la eliminación de 999 ppmv de H₂S de la corriente del gas natural, obteniendo en la salida una concentración de 1 ppmv de sulfuro de hidrógeno, cumpliendo con las especificaciones técnicas requeridas del proceso.

Para esto, se determinó la cantidad de masa del contaminante que se requiere remover durante el endulzamiento, con un total de 385,34 kg de H₂S por día. Con este valor y la cantidad de sorbente por día, se determinó la masa total del sorbente necesario para remover 999 ppmv de H₂S.

Siendo la masa de sorbente a utilizar de 13,87 kg, de la muestra Ac 5 en una proporción 4:1 (Coque/CaCO₃). Teniendo como agente de soporte 11,1 kg de coque de petróleo y 2,77 kg de carbonato de calcio (CaCO₃) para la generación del sorbente. Conociendo el valor de cada componente involucrado, con un costo promedio del coque de petróleo venezolano de 81,88 \$/ton (Energy Argus Petroleum Coke, 2017), carbonato de calcio (CaCO₃) en 0,5 \$/kg y el producto comercial (sulfatreat) en 2,07\$/kg (Biofuels, Bioproducts & Biorefining, 2009), se determinó el costo final de los sorbentes para la corriente de gas como se muestra en la tabla 22.

Tabla 22. Comparaciones técnicas entre el coque de petróleo modificado Ac 5 y el secuestrante comercial sulfatreat para una corriente de gas natural a 1000 ppmv de H₂S.

| Muestra tratada (Coque de petróleo modificado Ac 5) | Producto Comercial (Sulfatreat) |
|--|---|
| Capacidad (kg H ₂ S/kg sorbente)= 0,077 | Capacidad (kg H ₂ S/kg sorbente)= 0,46 |
| Caudal de gas a tratar (m ³ /d)=277505 | Caudal de gas a tratar (m ³ /d)=277505 |
| Tiempo estimado de sorción(min)= 4 | Tiempo estimado de sorción(min)= 4 |
| Kg de sorbente necesarios= 13,87 | Kg de sorbente necesarios= 2,3 |
| Costo del sorbente (\$) = 2,3 | Costo del sorbente (\$) = 4,76 |

Como se observa en la tabla 22, el sorbente generado a partir de subproductos de la refinación del petróleo y modificado con productos naturales (conchas de bivalvos) posee un costo menor como sorbente en comparación al producto comercial, alcanzándose de igual forma la remoción del sulfuro de hidrógeno en el proceso de endulzamiento, lo cual revela el gran potencial que posee el coque de petróleo activado con biominerales como sorbente de gases agrios.

CONCLUSIONES

1. El tratamiento térmico a bajas temperaturas del coque de petróleo con biominerales provenientes de conchas de moluscos representa un método de modificación promisorio para la obtención de materiales carbonosos con área superficial moderada.
2. La generación de mayor área de superficie no es una variable determinante en el proceso de sorción para los coques modificados, lo cual se verificó mediante el grafico de capacidad de sorción.
3. La adición de CaCO_3 mejoró las propiedades del soporte, ya que favoreció la presencia de centros activos permitiendo una mayor sorción de H_2S .
4. La presencia de ambos procesos de quimisorción y fisisorción se encuentran involucrados en la captura de la molécula de H_2S por parte del coque de petróleo activado con biomineral. Mediante fuerzas de atracción en la superficie de las muestras, así como fuerzas de enlaces generadas entre el óxido de calcio y el sulfuro de hidrógeno.
5. A través del termograma realizado a los polisacáridos, se evidenció que las muestras sufren su mayor descomposición en el rango de temperatura entre 200 y 400 °C por lo que la temperatura influye en gran medida en la naturaleza y proporción en el cual se presenta el polisacárido en el sólido.
6. La serie de coques modificados con polisacárido comercial tuvieron un mejor desempeño en comparación a los polisacáridos desacetilados 85 y 95%.
7. Luego de realizar las pruebas de capacidades de sorción de H_2S a todas las muestras activadas y oxidadas, se pudo observar que las muestras activadas con mayor proporción en masa (4:1), presentan mayores capacidades, siendo el coque activado Ac 5 a 500°C con proporción 4:1 m/m (coque: biomineral) el que presentó la mayor capacidad con 77,2 mg H_2S /g.
8. La sorción sobre los coques modificados, ocurre principalmente en corrientes puras de H_2S , por lo cual la dilución no favorece los procesos de captura de gases agrios sobre matrices carbonosas

9. Los datos cinéticos de sorción de H_2S del coque activado Ac 5 se ajustó al modelo cinético de pseudo segundo orden, permitiendo representar adecuadamente los datos de sorción de H_2S del coque modificado con un coeficiente de regresión lineal cercano a la unidad.
10. El incremento de temperatura por encima de $50\text{ }^\circ\text{C}$, no favorece en el aumento de la velocidad de reacción del gas con el sólido, permaneciendo invariable la constante cinética por encima de esta temperatura.
11. Un estimado económico de los sorbentes utilizados, indica que las muestras de coque modificado con biominerales, presentan menor costo como sorbente en comparación con el producto comercial.
12. El coque activado a 500°C con una proporción coque:biomineral 4:1 puede ser usada para el endulzamiento de una corriente de gas a 1000 ppmv , mediante el empleo de $13,87\text{ kg}$ de lecho fijo como sorbente.

RECOMENDACIONES

1. Evaluar la influencia del diámetro, tamaño y forma de las partículas que conforman al coque modificado, las conchas de moluscos y el quitosano, sobre el rendimiento en las capacidades de sorción.
2. Se recomienda realizar el estudio del efecto del lavado y secado de las muestras, posterior al proceso de activación a fin de evaluar algún cambio en el área superficial.
3. Se recomienda realizar el proceso de oxidación a temperaturas menores de 200°C, para evitar la descomposición excesiva del quitosano.
4. Realizar pruebas dinámicas de los sólidos modificados, mediante un flujo de H₂S continuo, evaluando los cambios de presión en la entrada y salida del lecho así como el porcentaje de azufre retenido.
5. Realizar caracterizaciones de las muestras activadas y oxidadas, mediante análisis infrarrojos (IR) para determinar el tipo de grupo funcional sulfurado presentes en el material gastado.

REFERENCIAS

1. **Bonilla, D y Rodríguez, G.** (2012). *Caracterización fisicoquímica del coque formado en la producción de etileno por steam craking de etano*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Santander, Bucaramanga. Colombia.
2. **Campos, M.** (2003). *Estudio de materiales cementantes resistentes al H₂S y/o CO₂ usado en construcción de pozos*. Tesis especial de grado. Universidad Simón Bolívar. Venezuela.
3. **Sanz, E.** (2012). *Captura de CO₂ Mediante Adsorbentes Silíceos Mesoestructurados Funcionalizados con Grupos Amino*. Tesis Doctoral. Universidad Rey Juan Carlos Móstoles, Madrid. España.
4. **Da silva, J., Ferreira, A., Neira, A., Matas, G y Brandt, M.** (2008). *Alternativas de generación termoeléctrica utilizando el coque de petróleo como fuente de energía*. Caracas. Venezuela. Rev. Fac. Ing. UCV v.23 n.4
5. **Sulfuro de hidrógeno.** (2011). Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo. Icsc: 0165. Madrid. España.
6. **Zhang H., Chen J., y Guao S.** (2006). *Preparation of natural gas adsorbents from high-sulfur petroleum coke*. Fuel.304-311.Disponible en: www.sciencedirect.com.
7. **Wang L, et al.** (2014). *Adsorption of low contraction H₂S on manganese dioxide loaded activated carbon*. (pp 18). Editorial Springer. Alemania.
8. **Bai, R., Yang, M., Hu, G.** (2014). *A new nanoporous nitrogen- doped highly-efficient carbonaceous CO₂ sorbent synthesized with inexpensive urea and petroleum coke*. Carbón. 465-473.Disponible en: www.sciencedirect.com.
9. **Mochizuki, T.** (2015). *Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation*. Fuel Processing Technology. 164-169.Disponible en: www.elsevier.com/locate/fuproc.N.
10. **Kleitz, F.** (2009). *Ordered microporous and mesoporous materials*. Nanoscale materials in chemistry. Cap 9. Pp 244-325. USA: Editorial John Wiley & sons.
11. **Sánchez, L.** (2008). *Adsorción de gases por sólidos*. Departamento de química. Universidad de Córdoba. Colombia.
12. **Izquierdo, J., Unill, F., Tejero, J., Iborra M y Fite, C.** (2004). *Cinética de las reacciones químicas*. Facultad de química. Universidad de Barcelona. España.
13. **Vilarrasa, E.** (2014). *Desarrollo de materiales para adsorción*. Tesis doctoral. Universidad de Málaga, España.

14. **Romo, L y Criollo, R.** (1989). *Catálisis heterogénea*. Universidad Central del Ecuador. Quito. Ecuador.
15. **García, S.** (2016). *Estudio del ordenamiento grafitico del coque de petróleo venezolano mediante activación catalítica empleando NI*. Tesis de pregrado. Facultad de ciencias. Universidad central de Venezuela.
16. **Kraus, REC.** (1997). *Proceso del Refino de Petróleo*. Enciclopedia de la salud y seguridad en el trabajo. Pp 78.7-78.10.
17. **Xacvier, G.** (2016). *Procesos químicos aplicados en el endulzamiento del gas natural*. PDVSA- Intevep. Miranda. Venezuela.
18. **Normas sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica.** (Decreto n° 638). (1995, Abril 26). Gaceta oficial de la República de Venezuela, n° 4899. Mayo 19, 1995. Ministerio de ambiente.
19. **Batiz, C.** (2014). *H2S en la Industria Petrolera*. Petroquimex. [Consulta: 14 de enero del 2017]. Disponible: <http://petroquimex.com/>.
20. **GOICETTY, J.** (2009). *Estimación de la formulación de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones de inyección de vapor para la faja petrolífera del Orinoco*. Universidad de Oriente. Anzoátegui. Venezuela.
21. **F.S. Manning y R.E. Thompson.** (2003). *Oilfield Processing of Petroleum*. Marcel Dekker, USA.
22. **Dióxido de carbono** (s/f). [Consultado 25 de mayo del 2017]. Disponible en: <https://www.significados.com/dioxido-de-carbono/>
23. **Morales, P** (s/f). *Endulzamiento del gas natural*. Tesis pregrado. Universidad de Oriente. Monagas. Venezuela.
24. **Endulzamiento del gas natural con sulfatreat.** (2007). Flargent. Buenos Aires. Argentina. Disponible en: www.flargent.com.
25. **Terreros, S., Camargo, G., y Pabon, E.** (2014). *Modificación superficial de sílice mesoporosa para adsorción de CO₂*. Materiales (n°5), 47-53. Colombia.
26. **Llorente, A.** (2012). *Diseño y desarrollo de nanoparticulas de aluminio*. Tesis doctoral. Universidad Carlos III. Madrid. España.
27. **Benavent, V.** (2012). *Síntesis y caracterización de zeolitas micro-mesoporosas obtenidas a partir de surfactantes bifuncionales*. Tesis de maestría. Universidad de Valencia, España.
28. **Yang, R.** (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Editorial John Wiley & Sons. USA.
29. **Silvestre, J., Rodríguez, F.** (2012). *Nuevos materiales de carbón para la captura de CO₂*. Grupo Español Carbón, (24), pp. 1-5. Disponible:http://www.gecarbon.org/boletines/articulos/boletinGEC_024_art.1.pdf.

30. **Sircar, S., Golden, T. C y Rao, M.** (1996). *Activated carbon for gas separation and storage*. *Carbón*, (34- 1), 1-12.
31. **Brito, G.** (2011). *Estudio de catalizadores Ni-Mo carburados, soportados sobre TiO₂-MCM-41 y su actividad catalítica en reacciones de hidrodesulfuración*. Trabajo especial de grado. Universidad de Oriente. Sucre. Venezuela.
32. **Microscopia Electrónica de Barrido.** (2012). Universidad Politécnica de Valencia. España. Consultado 3 junio del 2017. Disponible en: <http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html>.
33. **Microscopia de barrido de electrones MEB.** (2017). Universidad de los andes. Consultado el 20 de junio del 2017. Página web de vicerrectoría de investigaciones: <https://investigaciones.uniandes.edu.co/es/microscopio-electronico-de-barrido-meb/>.
34. **Lagergren, S.** (1898). *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*. Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, 1- 39. [Consultado 7 Octubre del 2017]
35. **Porter, J y Mckay, G.** (1999). *The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single and mixed isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory*. *Chemical engineering science*, 54, 5863-5885. [Consultado 11 Octubre del 2017].
36. **Morris, J y Weber, Jr W.** (1963). Kinetics of adsorption on carbón from solution. *ASCE 89 (SA2)*, pp 31-59. [Consultado 2 noviembre del 2017].
37. **Missen, R.** (1999). *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. John Wiley & Sons, Inc. New York, EEUU.
38. **Brunauer, S.** (1945). *The adsorption of gases and vapor*. Princeton New Jersey. Vol 1.
39. **Kubota, M. Watanabe, F. Matsuda, H** (2011). *Pore structure and wáter adsorptivity of petroleum coke-derived activated carbón form adsorption heat pum-influence of hydrogen content of coke*. *Appl therm Eng.* 31.1495-1498.
40. **Kawano, T., Kubota, M., Onyango, M.** (2008). *Preparation of activated carbón from petroleum coke by KOH cheical activation for adsorption heat pump*. *Appl therm Eng.* 28. 865-871.
41. **Birghila, S., Popovici, I. C.** (2013). Evaluation of the physical-chemical properties in petroleum coke. *Advances in Petroleum Exploration and Development.* 6(2), 28-31.
42. **Jin, X., Qian,W.,Chuan, H., Songyun, D.** (2013). *Comparison of removal of sulfur from high-sulfur petroleum coke*. *Jounal of central South University Science and Techonolgy.* Vol 3. 880-884.

43. **Al-Haj Ibrahim, H.** (2014). *Characterization and thermal treatment of syrian petcoke fine*. Current advances in energy research. Vol 1. 62-66.
44. **Katz, R.** (2001). *Efectos ambientales de la sustitución del carbón por petrocoque en la generación eléctrica y procesos industriales*. Ambiente y desarrollo XVII. Vol1. 22-29.
45. **Marsh, H y Rodriguez, F.** (2006). *Activated carbon*. Elsevier science and technology books. P 554.
46. **Wang, L., Fan, H., Shangguan, J., Chen, Z., Mi, J.** (2014). *Design of a sorbent to enhance reactive adsorption of hydrogen sulfide*. ACS Appl. Mater Interfaces. Pp 167-177.
47. **Sevilla, M y Fuertes, A.B.** (2011). *Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture*. Energy y Environmental science. 4(5), 1765-1771.
48. **Balza, A., Ricaurte, M., Nádales, D., Vilorio, A.** (2010). *Selección de tecnologías de endulzamiento de gas natural en diferentes áreas geográficas de Venezuela*. XIX Convención internacional gas. AVPG. Caracas. Venezuela.

APÉNDICE

Apéndice 1. Difractogramas de las muestras modificadas con la sal alcalina durante el proceso de activación.

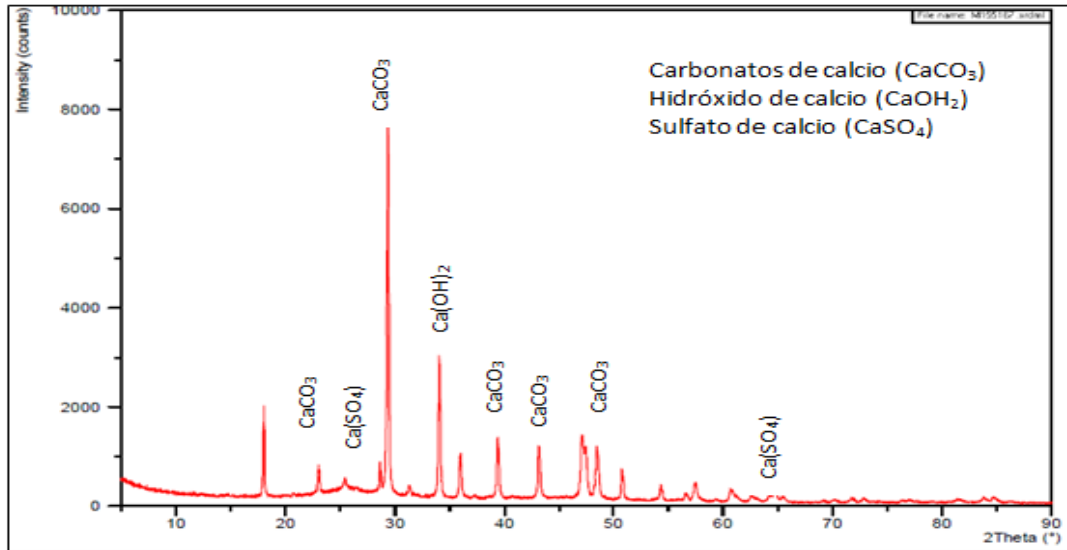


Figura 41. Difractograma de la muestra activada Ac 1.

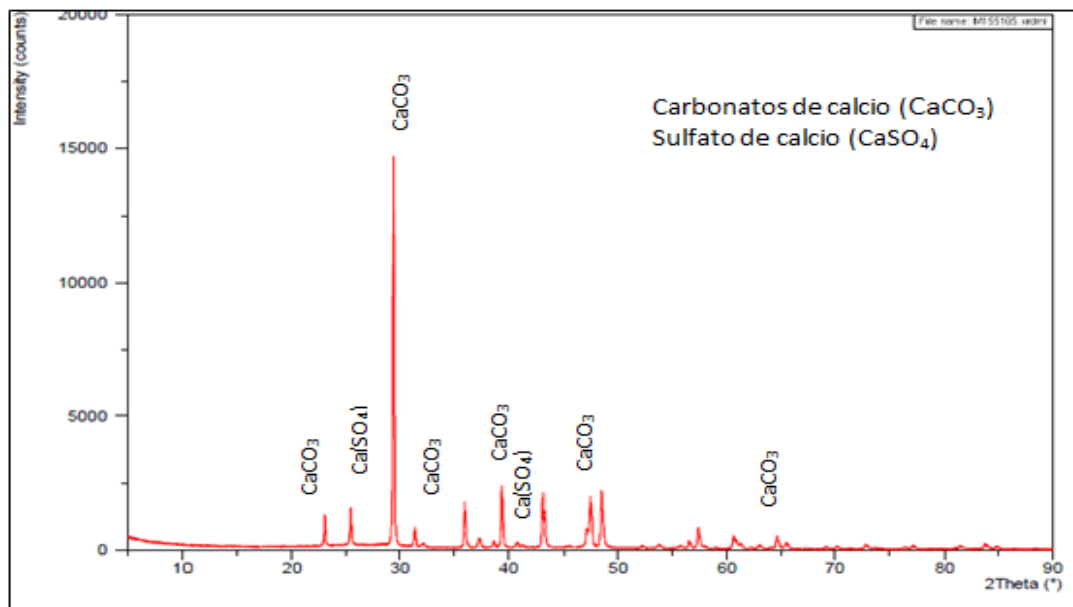


Figura 42. Difractograma de la muestra activada Ac 3.

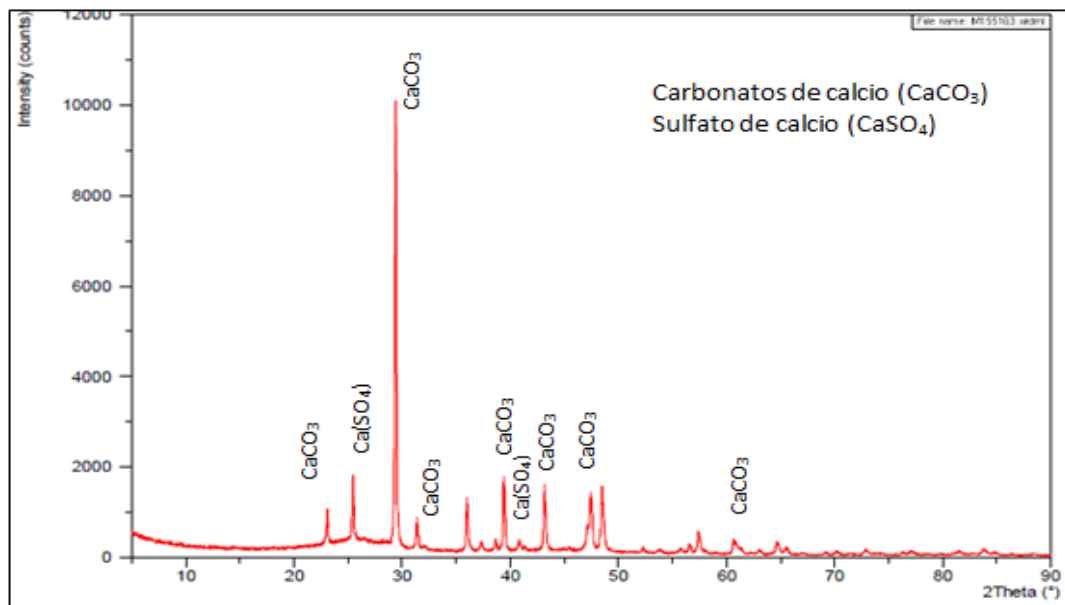


Figura 43. Difractograma de la muestra activada Ac 6.

Apéndice 2. Difractograma de las muestras modificadas con el polisacárido durante el proceso de oxidación.

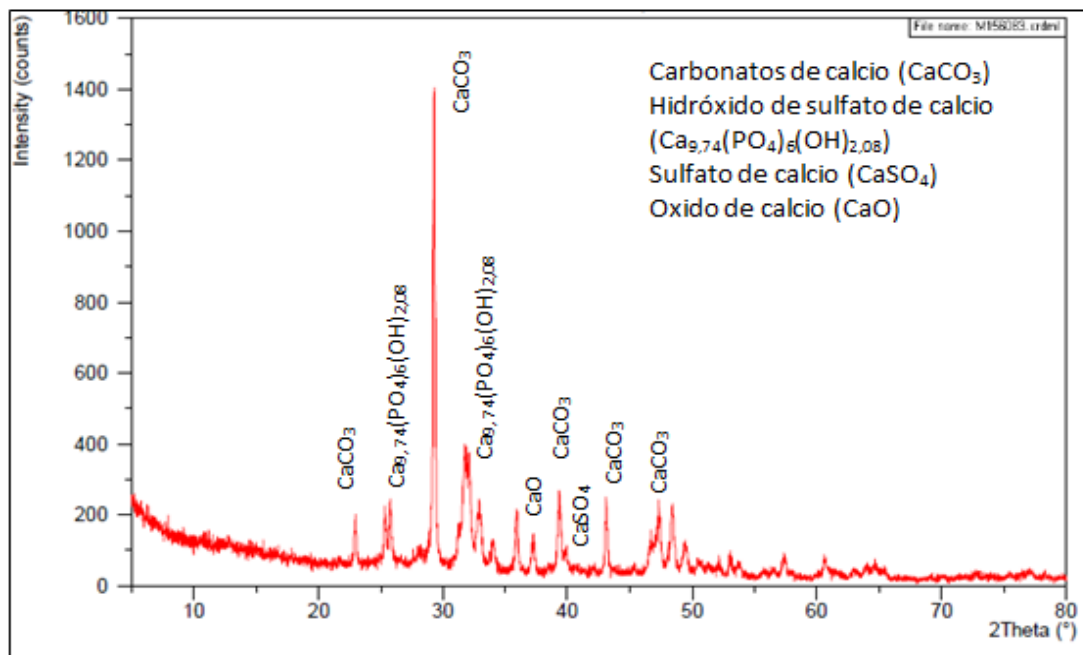


Figura 44. Difractograma de la muestra oxidada 5 Ox-85.

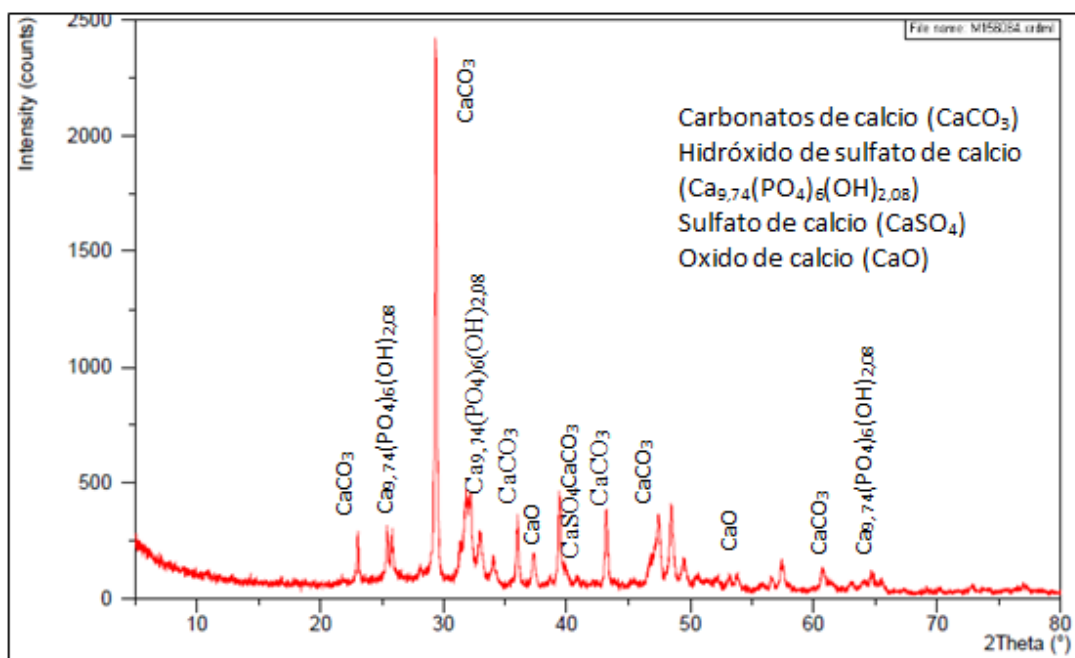


Figura 45. Difractograma de la muestra oxidada 6 Ox-95.

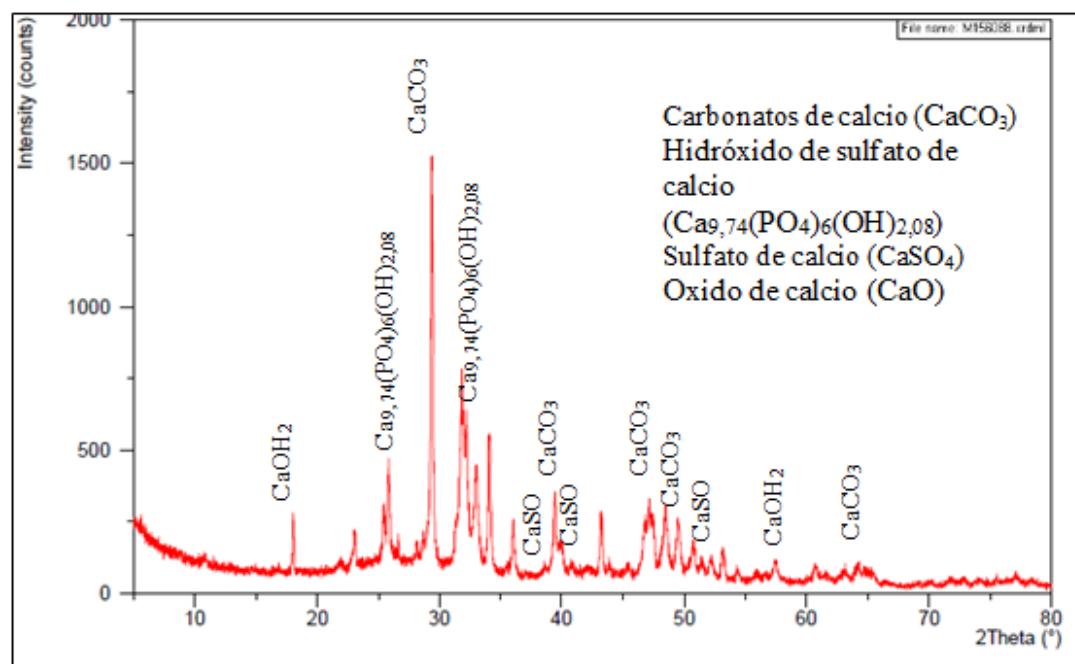


Figura 46. Difractograma de la muestra oxidada 10 Ox-85.

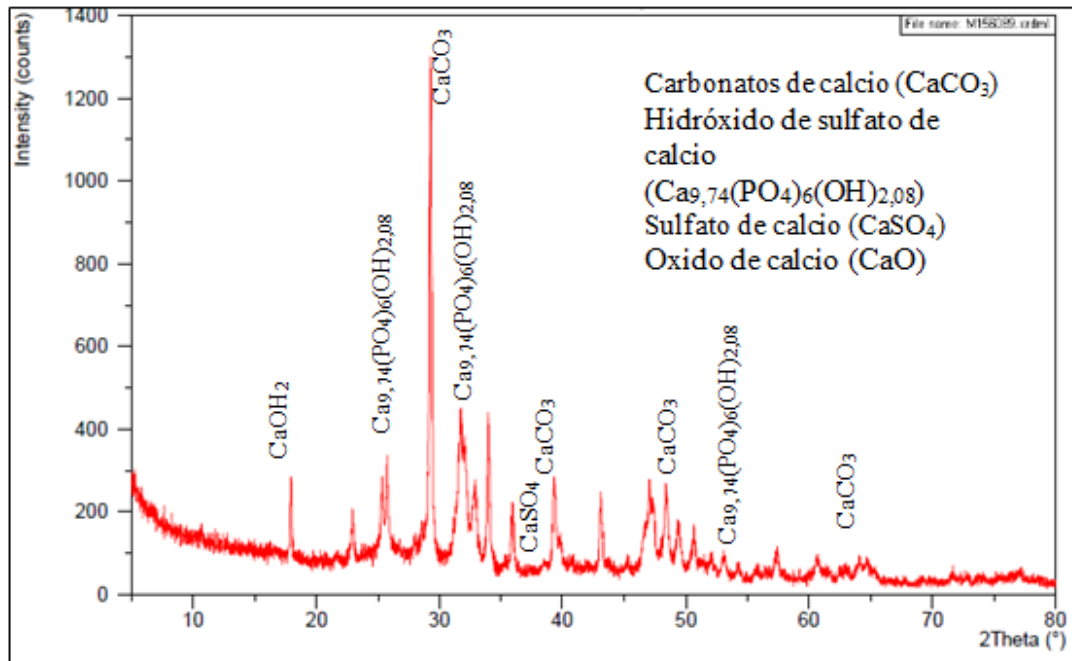


Figura 47. Difractograma de la muestra oxidada 11 Ox-95.

Apéndice 3. Cálculos típicos.

1. Modelo del cálculo para la capacidad de sorción.

- Conocido el porcentaje de azufre mediante el análisis elemental y los pesos moleculares, se determina la capacidad para cada muestra.

$$\frac{7,26\% S}{100} * \frac{34 \text{ gr } H_2S}{32 \text{ gr } S} * \frac{100 \text{ mg } H_2S}{1 \text{ gr } H_2S} = \frac{77,17 \text{ mg } H_2S}{g}$$

2. Modelo del cálculo para estimar la cantidad de sorbente.

- Conociendo la capacidad y dividiendo entre el tiempo de sorción

$$\frac{0,07717 \frac{\text{kg } H_2S}{\text{kg sorbente}}}{4 \text{ min}} = \frac{0,0192 \text{ kg } H_2S}{\text{kg sorbente} \cdot \text{min}} * \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hora}} * \frac{24 \text{ horas}}{1 \text{ dia}}$$

$$= 27,781 \frac{\text{kg } H_2S}{\text{dia}}$$

3. Fórmula empleada para determinar el caudal real del gas al separador a una presión de 60 psi.

$$V2 = \frac{P1 * V1}{P2}$$

$$V_2 = \frac{14,7 \text{ psi} * 40.10^6 \text{ PCSD}}{60 \text{ psi}} = 9,8.10^6 \frac{\text{pies}^3}{\text{dias}} = 277505 \frac{\text{m}^3}{\text{dia}}$$

4. Conversión del contaminante a microgramos por metro cubico.

$$999 \text{ ppmv } H_2S * 1390 = 1388610 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

5. Modelo para la determinación de la masa de sorbente necesaria para el endulzamiento.

- Conversión de la masa del contaminante

$$1388610.10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{m}^3} * 277505 \frac{\text{m}^3}{\text{dia}} * \frac{1 \text{ kilo}}{1000 \text{ g}} = 385,34 \frac{\text{kg } H_2S}{\text{dia}}$$

- Conocida la masa de contaminante a remover y la capacidad del sólido, se obtiene la cantidad de sorbente necesaria para el proceso.

$$\frac{385,34 \frac{\text{kg } H_2S}{\text{dia}}}{27,78 \frac{\text{kg } H_2S}{\text{kg sorbente. dia}}} = 13,87 \text{ kg sorbente}$$