

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MONTAJE DE UNA PLANTA DINÁMICA DE LECHO FIJO, ESCALA LABORATORIO, PARA LA EVALUACIÓN DE SECUESTRANTES SÓLIDOS USADOS EN LA REMOCIÓN DE H₂S DEL GAS NATURAL

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Arteaga R., Patricia I.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MONTAJE DE UNA PLANTA DINÁMICA DE LECHO FIJO, ESCALA LABORATORIO, PARA LA EVALUACIÓN DE SECUESTRANTES SÓLIDOS USADOS EN LA REMOCIÓN DE H₂S DEL GAS NATURAL

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis García

TUTOR INDUSTRIAL: MSc. Francisco Navarro

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Arteaga R., Patricia I.
Para optar al Título
de Ingeniera Química

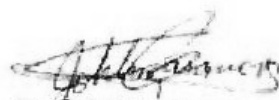
Caracas, 2011

Caracas, Junio de 2011

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Patricia I. Arteaga R., titulado

“Montaje de una Planta Dinámica de Lecho Fijo, Escala Laboratorio, para la Evaluación de Secuestrantes Sólidos usados en la Remoción de H_2S del Gas Natural”

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


Prof.^a Johliny Casanova
Jurado


Prof.^a Adriana Garcia
Jurado


Prof. Luis Garcia B
Tutor Académico


MSc. Francisco Navarro
Tutor Industrial

A mi Familia

Todo lo que soy y espero ser se lo debo a ustedes

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar debo agradecer a mis papás, Pedro y Haidée, sin ellos nada de esto sería posible. A mis hermanos: Diego, Camilo, Lili, Blanca y Juan Pablo los mejores compañeros. A mis sobrinos, por quienes daría la vida. A mi Familia Rodríguez por siempre estar allí para mí.

Agradezco a la Universidad Central de Venezuela por permitir mi formación como ingeniero y por reunirme con gente capaz, profesional, amiga y valiosa.

A todos mis Profesores, especialmente a mis Tutores: Prof. Luis García y Francisco Navarro, gracias por la oportunidad y por creer en mí.

A todas las personas que contribuyeron a mi paso por esta casa de estudio, Gracias!! los llevo en el corazón. Mis primeros compañeros: Ricardo, Paula, Guillermo, Margarita, Andreina y Mayren. Mis amigos del IUT: Miguel Marín, Gustavo Castro, Carolina Carrillo, Marcos Albornoz, María Angélica Piñero, Domingo Da Silva, Omaira Camacaro y Paolo Benítez. Mis primeros compañeros de la Escuela de Ingeniería Química: Reinaldo Hernández, Yimmi Loy, Manuel Colina, Luis Anzola, Daniela Alayón, Giovanni Julio, Daniel Dugarte, Nelson Rondón, Kevin Sánchez, María Randelli, Nathalie Bernal, Vanessa Rendón, Vanessa Acevedo, Yirvida García, Tamara Matos, Octavio Pisani, Franklin García, José Gregorio Rojas, Julia Rodríguez, Andreina Piñero, Priscilla Rojas, Damastes Sinic, Ybeth Alvarez, Sergio Castillo, Jean Carlos Rivero y Housam Ankah. A los amigos que conocí por Oma: Carolina Briceño, Vicente Romerogarcía, Francis Gallardo, Carmen Herrera, Luis Felipe Rosas, Eyra Estrella, Carlos Urbaz y José “chico” Adrián. A mi amiguito y compañero de laboratorio de Orgánica Anthony Bolívar.

Especialmente debo hacer mención a personas a las que tuve el honor de conocer: Bárbara Galindo, Mariellys Ricaurte, Teresita Árias, Richard Cabrera, Francisco Landaeta, Ramón Losada.

Agradezco a quienes debo momentos de mucha alegría, por quienes la palabra amigo toma sentido. Gracias por la solidaridad, la compañía, las palabras de aliento, las

conversas interminables, los consejos: Andre, Gio, Yirvis, Nathy, Dani, Barby, mi Richi, mariita, Francis y Albita Román, nunca los olvidaré.

A mis hermanitos: Blanca, Oma, Pris, Caro, la mamila y Reinaldo no es suficiente lo que pueda decir aquí de ustedes. Son ejemplo de constancia, ingenio, solidaridad, alegría, tenacidad, todos los momentos son y serán inolvidables. Les tengo profundo agradecimiento, son mi Familia en la Central.

Agradezco a los amigos que deje de ver pero que siguieron pendientes de mí: Jeimy Crespo, Alejandra Carrillo, Victor Torres, Orlando Ramos, Roberto Bello, Carer Vargas, Luis Sánchez, Marcos Albornoz y Domingo Da Silva, quienes demostraron que la amistad es para toda la vida.

Agradezco al personal de Intevap que ayudó en gran medida en la ejecución de este Trabajo. De la gerencia de Gas: Sr. Pánfilo Masciangioli, Kenny Gutiérrez, Yanine González, Marvir Contreras, Johanna Cano, Ilse Mideros, Sr. Carlos Urbina, Rosa Nadales, Jowar Peña, Getty Pulgar, Virginia Buccelato, Mónica Román, Camilo Gonzalez, Lorena La Rosa, Rafael Yoll, Agustín Díaz. Muy especialmente debo agradecer a: Sr. Milton Lara, Roberto Bello, Sennis Calles, Raul Mora, Sr. Samuel Hernandez, Mersha Campos, Mariellys García y Erick Hernandez. También debo dar las gracias a: Sr Narciso Navas, Amilkar Fragiell, Juan Carlos Iglesias, Hector Rojas, Jairo Marín, Arturo Mendoza, Miglig Aleman, Aidyn Pereira y Antonio Delgado. A mis amigos y compañeros de Intevap, gracias por soportarme: Gio, Blanca, Kevin, Nelson, Yenni, Jesus, Grey, Oriana, Dunieska y Jhaison sin ustedes no habría sido posible.

Debo agradecer también a la Familia Camacaro: a la Sra Omaira y el Sr. Juan a Luchito, Darsy y Will, a Rita, Rudi y Rino un honor haberlos conocido los llevo en el corazon como a mi propia familia: Al Sr. Emilio, Sra Yolanda, Yania, Pedro, Susana, Milangela y Roselbi por acogerme en su Familia como un integrante más. A Emilio, quien es la mayor de mis alegrías, el mejor de los compañeros, con quien quiero planificar el futuro. Apareciste en el momento correcto, gracias por creer y apostar por mí.

Arteaga R., Patricia I.

**MONTAJE DE UNA PLANTA DINÁMICA DE LECHO FIJO,
ESCALA LABORATORIO, PARA LA EVALUACIÓN DE
SECUESTRANTES SÓLIDOS USADOS EN LA REMOCIÓN DE
H₂S DEL GAS NATURAL**

Tutor Académico: Prof. Luis García. Tutor Industrial: MSc. Francisco Navarro
Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
Año 2011, 92 págs.

Palabras Clave: Endulzamiento de Gas, Sulfuro de Hidrógeno, Planta Dinámica
Escala Laboratorio, Lecho Sólido, Sorbente Sólido, Sorción.

Resumen. En el presente trabajo de investigación, se llevó a cabo una serie de actividades para la instalación de una planta de lecho fijo a escala laboratorio, adecuada para realizar ensayos dinámicos de la capacidad de sorción de H₂S, utilizando secuestrantes sólidos de uso industrial, que permiten remover este contaminante del Gas Natural. En primer lugar, se elaboró el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) preliminar de la Planta. Se llevó a cabo el Inventario de los equipos existentes, a fin de determinar los componentes faltantes para el montaje de la Planta. Se revisaron las especificaciones de operación de los equipos y se ejecutaron pruebas para evaluar la operabilidad de las líneas, insumos, componentes y equipos de la Planta. Se calibraron las válvulas micrométricas para el ingreso de los gases al sistema. Se efectuó el estudio de seguridad y alivio, con el fin de establecer los procedimientos de operación de la Planta. Las pruebas realizadas permitieron concluir que la misma está en capacidad de operar al menos hasta 880 psig de presión sin presentar fugas. Por último, se llevó a cabo el Montaje de la Planta. Se instaló una válvula de seguridad de alivio de presión que opera en un rango de presión de 750 a 1500 psig. Con el fin de poner en práctica los procedimientos descritos, se efectuó una prueba preliminar de operación. Para la puesta en marcha de la planta, se hizo pasar una corriente de gas sintético con 1% de H₂S (10000 ppm) a través de un lecho constituido de 150 g de sorbente sólido a base de óxido de hierro. Obteniéndose la Curva de Ruptura para el lecho de secuestrante sólido, el punto de quiebre se obtuvo a los 137 minutos desde el inicio de la prueba, la saturación del lecho fue detectada en un tiempo de ensayo de 350 minutos: Esta curva nos indica el comportamiento del lecho en el tiempo y su vida útil.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	5
LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS	6
INTRODUCCIÓN	7
CAPITULO I.FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	8
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
ANTECEDENTES.....	9
OBJETIVOS	14
Objetivo General	14
Objetivos Específicos.....	14
CAPITULO II.MARCO TEÓRICO	15
GAS NATURAL.....	15
Composición	15
Cadena de valor del Gas Natural.....	18
Usos del Gas Natural.....	21
Especificaciones de Calidad del Gas Natural en Venezuela.....	22
PURIFICACIÓN DE GAS	24
PROCESOS DE SECUESTRO DE AZUFRE	26
Tecnologías Disponibles	27
Procesos con Óxido de Hierro	28
ONDA DE SORCIÓN EN LECHOS FIJOS	37
REUTILIZACIÓN DE LOS SORBENTES SÓLIDOS PARA LA REMOCIÓN DE H ₂ S.....	38
CAPITULO III.MARCO METODOLÓGICO	40
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PRELIMINAR DE LA PLANTA.	40
INVENTARIO DE EQUIPOS EXISTENTES DE LA PLANTA.....	40
REVISIÓN DE ESPECIFICACIONES DE OPERACIÓN Y PRUEBAS DE OPERABILIDAD	40
Pruebas hidrostáticas a los reactores.....	41
Limpieza y calibrado de todas las válvulas del sistema.....	41
Posicionamiento de los termopares del sistema y las válvulas tomamuestras....	43
Chequeo de continuidad de partes eléctricas y monitoreo e instalación de estaciones que Indican y Controlan Temperatura (TIC)	43
Mantenimiento de todos los equipos de la planta	45
SEGURIDAD Y ALIVIO	46

MONTAJE DE LA PLANTA.....	46
PRUEBA DE OPERACIÓN.....	46
Procedimiento de medición:.....	47
Corrección para temperatura, humedad, y presión:	48
CAPITULO IV.RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO (DFP) PRELIMINAR DE LA PLANTA.	49
INVENTARIO DE EQUIPOS EXISTENTES DE LA PLANTA.....	52
REVISIÓN DE ESPECIFICACIONES DE OPERACIÓN Y PRUEBAS DE OPERABILIDAD	54
Pruebas hidrostáticas a los reactores	54
Lavado y Calibrado de las válvulas del sistema	57
Posicionamiento de los termopares del sistema y las válvulas tomamuestras....	60
Chequeo de continuidad de partes eléctricas y monitoreo e instalación de estaciones que Indican y Controlan Temperatura (TIC)	61
Mantenimiento de todos los equipos de la planta	64
SEGURIDAD Y ALIVIO	70
Lista de Verificación y Diagrama de Flujo de Proceso Definitivo de la Planta .	73
Prueba de Fugas	76
Medición de Concentración de H ₂ S con los tubos Colorimétricos y Toma de Muestras.	76
MONTAJE DE LA PLANTA.....	78
PROTOCOLO DE OPERACIÓN DE LA PLANTA.....	80
Lista de Verificación.....	80
Procedimiento de Operación.....	80
PRUEBA DE OPERACIÓN.....	80
CAPITULO V.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	91
BIBLIOGRAFÍA.....	95
APÉNDICE	98
A) Cálculo de la Concentración de la Solución neutralizadora.....	98
B) Cálculo de la Concentración de la mezcla de gases	99
C) Cálculos del Desalojo del cilindro y Balance de masa.....	99
D) Cantidad de vapor en el saturador	101
ANEXOS.....	102
Montaje conjunto del Mando de vernier de las válvulas micrométricas	102

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura N° 1. Cadena de Valor del Gas Natural.....	21
Figura N° 2. Límite máximo de composición de H ₂ S y CO ₂ en el Gas Natural en Venezuela.....	23
Figura N° 3. Diagrama de Flujo esquemático del proceso básico de purificación de gas con caja seca a bajas presiones.....	29
Figura N° 4. Torre de contacto de hierro esponja típica para elevadas presiones	34
Figura N° 5. Onda de Sorción de un lecho fijo	37
Figura N° 6. Equipo utilizado para la limpieza por Ultrasonido.	42
Figura N° 7. Medidor de Volumen de Gas	43
Figura N° 8. Multímetro para verificar continuidad eléctrica.....	44
Figura N° 9. Panel posterior de las Estaciones que Controlan e Indican la Temperatura (TIC).....	44
Figura N° 10. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) Preliminar de la planta	51
Figura N° 11. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) con la ubicación de los Componentes e Instrumentación de la Planta	53
Figura N° 12. Prueba Hidrostática Reactor R-01.....	56
Figura N° 13. Prueba Hidrostática Reactor R-02.....	57
Figura N° 14. Curva de Calibración Válvula V-05.....	58
Figura N° 15. Curva de Calibración Válvula V-06.....	59
Figura N° 16. Válvulas Microméticas V-05 y V-06	60
Figura N° 17. Disposición de los Termopares y Válvulas tomamuestras en el reactor	60
Figura N° 18. Termopares del Reactor conectados a las Estaciones TIC	62
Figura N° 19. Prueba de continuidad y desempeño de la estación TIC TI-01.....	62
Figura N° 20. Prueba de continuidad y desempeño de la estación TIC TI-02.....	63
Figura N° 21. Termopar instalado en la tubería, aislada térmicamente, entre el saturador y el separador S-01.	63
Figura N° 22. Prueba de continuidad y desempeño de la estación TIC TI-05.....	64
Figura N° 23. Mezclador antes del ensamblaje de la planta	65
Figura N° 24. Mezclador M-01 instalado en la planta	65

Figura N° 25. Interior del Saturador TK-01.....	66
Figura N° 26. Tapa del Saturador TK-01.....	66
Figura N° 27. Sello de la tapa del Saturador TK-01	66
Figura N° 28. Separador S-01	67
Figura N° 29. Separador S-02	68
Figura N° 30. Neutralizador A-03.....	68
Figura N° 31. Tubería aislada despues del Saturador TK-01, antes del montaje de la Planta.....	69
Figura N° 32. Indicadores de Muelles de Válvulas de Alivio de Presión.....	72
Figura N° 33. Posición de la válvula de alivio de presión.	72
Figura N° 34. Lista de Verificaciòn de la Planta	74
Figura N° 35. Diagrama de Flujo de Proceso definitivo de la Planta	75
Figura N° 36. Montaje para la medición de Concentración por Colorimetría.....	77
Figura N° 37. Bomba de Vacío, Máxima C plus modelo M8C	78
Figura N° 38. Detector de H ₂ S.....	78
Figura N° 39. Algunos Implementos usados en la Instalación de la Planta.....	78
Figura N° 40. Condición Actual de la Planta Dinámica de Lecho Fijo	79
Figura N° 41. Cilindro de la Mezcla N ₂ /H ₂ S instalado en la Planta	82
Figura N° 42. Etiqueta del Cilindro de la mezcla N ₂ /H ₂ S	82
Figura N° 43. Introducción de los lechos en el Reactor.....	84
Figura N° 44. Rejillas metálicas que mantenian en su posición a los lechos dentro del reactor.....	84
Figura N° 45. Curva de Ruptura Prueba de Sorción N° 1	88
Figura N° 46. Curva de Ruptura de la Prueba N°1 y el perfil de temperatuars en el saturador.....	89
Figura N° 47. Instrucciones de Montaje del Conjunto de mando del Vernier de las Válvulas Micrométricas	103

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla N° 1. Gas Natural en Venezuela.	16
Tabla N° 2. Parámetros de Calidad del Gas Natural para el año 2013	24
Tabla N° 3. Áreas de Aplicación de Procesos de Remoción de H ₂ S y CO ₂	25
Tabla N° 4. Composición típica de sorbentes de Óxido de Hierro	29
Tabla N° 5. Especificaciones típicas para 15 libras de esponja	32
Tabla N° 6. Datos Prueba de Fugas de la Planta sin los Reactores.....	76
Tabla N° 7. Datos Prueba de Fugas de la Planta antes de la Prueba de Sorción	84
Tabla N° 8. Mediciones de Concentración de H ₂ S	85
Tabla N° 9. Datos de Presión y Temperatura durante la Prueba.....	86
Tabla N° 10. Continuación de Datos de Presión y Temperatura durante la Prueba ...	87

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOS

BN	Barriles Normales
Bushel	Unidad de Volumen que equivale a 1,25 ft ³
CO ₂	Dióxido de Carbono
COVENIN	Comisión Venezolana de Normas Industriales
DFP	Diagrama de Flujo de Proceso
ENAGAS	Ente Nacional del Gas
Fe ₂ O ₃	Oxido Férrico
Fe ₃ O ₄	Oxido Ferroso
GLP	Gas Licuado de Petróleo
GPM	Galones por Mil Pies Cúbicos de Gas
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogeno
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno
INTEVEP	Instituto Tecnológico Venezolano del Petróleo
MMPCN	Millones de Pies Cúbicos Normales
NTA	Norma Técnica Aplicada
PCNH	
PDVSA	Petróleos de Venezuela
ppm	Partes Por Millón
ppmv	Partes Por Millón en Volumen
s.f.	Sin Fecha
SO _x	Óxidos de Azufre
TM	Toneladas Métricas
% p/p	Porcentaje en Peso

INTRODUCCIÓN

Venezuela es considerada una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía por sus cuantiosas reservas de gas, además de las de petróleo. Actualmente, Petróleos de Venezuela (PDVSA) impulsa grandes proyectos y prevé aumentar la producción de combustibles, ya que ocupa un importante espacio en el escenario energético mundial y regional, con un crecimiento continuo de la demanda. Para cumplir con estas metas se debe efectuar una serie de procesos que, por su naturaleza, generan cambios fisicoquímicos sobre dichos recursos y permiten su disposición para el consumidor final (PDVSA, s.f.) (ENAGAS, s.f.).

Para el caso del gas, uno de los tratamientos previos a su valorización es el proceso de endulzamiento, en esta etapa se emplean secuestrantes de azufre. En el endulzamiento de gas se emplean materiales que capturan y retienen compuestos azufrados, pero su capacidad efectiva es finita. Una vez alcanzado este límite, el sorbente agotado debe ser removido y reemplazado por material fresco, el cual debe ser desechado, la generación de un desecho ambientalmente aceptable se ha convertido en un factor clave en la selección de procesos de secuestro para aplicaciones específicas.

La presente investigación tiene como propósito el montaje de una planta dinámica de lecho fijo a escala laboratorio, para evaluar la capacidad de sorción de secuestrantes sólidos usados en la remoción de H_2S del Gas Natural y así anticipar adecuadamente su comportamiento. Para ello se establecerá lo necesario para obtener una planta que reproduzca a escala laboratorio una unidad industrial.

El Capítulo I contiene los fundamentos de la investigación, está precedido por el marco teórico en el Capítulo II. En el Capítulo III se describe el marco metodológico, los resultados y su respectiva discusión están contenidos en el Capítulo IV. Las conclusiones y las recomendaciones están plasmadas en el Capítulo V.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Venezuela cuenta con 185.242.064 MMPCN de gas en reservas probadas. Dichas cifras posicionan a este país en el primer lugar de América Latina y en el noveno a escala mundial. PDVSA prevé aumentar la producción de Gas Natural de 6.300 a 11.500 MMPCD para el año 2012 (Gaceta oficial 39.396, 2010).

Dentro de la cadena de valor del Gas Natural se encuentra el tratamiento del gas, para eliminar impurezas como agua, CO_2 y H_2S (PDVSA, s.f.).

El H_2S se destaca por ser altamente tóxico y generar serias fallas a corto plazo por corrosión en los equipos e instalaciones involucrados en la extracción y producción de petróleo y Gas Natural (De la Cerda, 2008). Otras razones para catalogarlo como un contaminante en el Gas Natural se deriva de los usos que se dé a este último: si es para la obtención de energía por combustión, generalmente es más económico eliminar H_2S del gas que el SO_x de los productos; por otro lado, si se emplea para la síntesis de amoníaco, metanol, hidrocarburos líquidos o producción de hidrógeno, su presencia podría desactivar los catalizadores empleados en estos procesos de manufactura.

El Gas Natural debe cumplir con restricciones en las emisiones ambientales y especificaciones de calidad (Perales, 2002). De acuerdo a las normas COVENIN 3568-2:2000 del año 2000 y la Norma Técnica Aplicable, Resolución N° 162, el contenido de H_2S debe ser de máximo 12 ppm molar. Para el 2013 deberá reducirse a 4,16 ppm molar máximo, con lo cual el endulzamiento de gas es un tema de vital importancia, ya que contribuye en la reducción de grandes costos asociados al mantenimiento de infraestructura y perjuicios irreparables al ambiente.

Para la eliminación de este contaminante, se usan diferentes tecnologías que dependen de la cantidad de gas a tratar, el contenido de sulfuro de hidrógeno en la corriente y la selectividad y regenerabilidad del agente químico a utilizar como sorbente.

PDVSA, además de las tecnologías con aminas, utiliza sorbentes sólidos, estos son compuestos basados en óxidos metálicos que tienen la capacidad de remover el H_2S proveniente de una corriente de Gas Natural; específicamente, un proceso de operación patentado por la empresa SulfaTreat[®] que utiliza un material de óxido de hierro granulado, lo cual representa grandes gastos al Estado.

Con el objeto de garantizar la soberanía tecnológica, desde 1994, surgió en PDVSA - INTEVEP, brazo tecnológico de la industria petrolera nacional, la iniciativa de desarrollar tecnología para la remoción de H_2S , a partir de materia prima nacional como alternativa competitiva ante sorbentes sólidos de naturaleza foránea (Uribe, 2008).

En el marco de esta línea de investigación, se realizó el presente Trabajo Especial de Grado, cuya finalidad es el montaje de una planta dinámica de lecho fijo a escala laboratorio, para estudiar sorbentes sólidos usados en la remoción de H_2S del Gas Natural.

ANTECEDENTES

A mediados del siglo XIX, fue introducido en Inglaterra el proceso con óxido de hierro, reemplazando al proceso de purificación mojada, que utilizaba hidróxido de calcio como agente activo. Las primeras instalaciones utilizaron una forma simple del proceso con óxido de hierro (o “caja seca”). En esta modalidad del proceso, el H_2S era removido completamente por reacción con óxido de hierro hidratado, dando sulfuro férrico como producto. Para regenerar el sorbente sólido, la caja seca era temporalmente puesta fuera de servicio y expuesta al oxígeno atmosférico para obtener azufre elemental y óxido férrico. Este ciclo se podía repetir varias veces antes de que el material perdiera por completo su eficacia (Kohl y Nielsen, 1997).

En los antiguos procesos de caja seca se utilizaron dos formas del óxido de hierro: óxidos mezclados y sin mezclar. Los óxidos sin mezclar incluían menas modificadas con contenidos mayores a 75% en óxido de hierro y residuos provenientes de la purificación de bauxita, llamados “Lux” en Europa, los cuales contenían de 25 a 50 % de óxido de hierro. También se utilizaron ampliamente menas naturales, provenientes de Holanda y Dinamarca (Kohl y Nielsen, 1997).

Los óxidos mezclados, o “esponjas”, fueron preparados soportando el óxido finamente dividido sobre un medio adecuado, tal como la viruta de madera. La ventaja de los óxidos mezclados reside en el hecho de que los parámetros de operación, tales como pH, densidad, humedad y contenido de óxido de hierro, son más fáciles de controlar que en el caso de los óxidos sin mezclar. Adicionalmente, la mezcla de óxidos exhibe una menor tendencia a la compactación, y se puede alcanzar una gran carga de sulfuro por el paso libre del gas (Kohl y Nielsen, 1997).

Moore (1956) y Sexauer (1959), después de la II Guerra Mundial, realizaron en Europa un extenso trabajo de investigación sobre procesos continuos con óxido de hierro, en un intento por disminuir las dimensiones y costos de operación de las plantas, así como optimizar la eficiencia de utilización del óxido. Probablemente, el más exitoso fue el proceso “Gastechnik” desarrollado en Alemania. Este usaba torres cilíndricas rellenas con un lecho profundo de pellas de óxido de geometría esencialmente esférica. Estas eran añadidas o removidas periódicamente del lecho sin la interrupción de la corriente de gas. Una vez fuera de servicio, las pellas eran puestas en contacto con percloroetileno para la extracción del sulfuro, y luego devueltas a una de las torres (Kohl y Nielsen, 1997).

Schaack y Chan, (1989) señalaron que aunque el hierro esponja no es considerado peligroso, debe ser manipulado con cuidado, y se debe evitar el contacto innecesario con el mismo. Se deben tomar precauciones durante la remoción del material agotado para prevenir incendios. Si el material se deja secar en presencia de aire, la oxidación del sulfuro de hierro, altamente reactivo, podría generar suficiente calor para inflamar las hojuelas de madera (Kohl y Nielsen, 1997).

Samuels (1990) describió un proceso de operación, similar a la técnica de hierro esponja, para remover sulfuro de hidrógeno y mercaptanos provenientes de las corrientes de gas. Se contempla el empleo de varios recipientes a presión, con lechos fijos de material granulado contentivo de óxido de hierro, y el gas fluyendo de forma descendente. La principal diferencia es que, en lugar de hierro esponja, se emplea un material granulado patentado llamado SulfaTreat[®], el cual contiene óxido de hierro en dos formas: Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , según se ha reportado. El sulfuro de hidrógeno reacciona con las dos formas y produce una mezcla de sulfuros de hierro. Durante la operación comercial se ha encontrado que la eficiencia de conversión alcanza valores de hasta 0,55 libras de H_2S reaccionado por libra de óxido de hierro. Esto es un tanto mayor al valor de 0,45 libras de H_2S por libra de óxido de hierro recomendado para el diseño de lechos de hierro esponja (Kohl y Nielsen, 1997).

Como ya se reseñó, en Venezuela, desde la década de los noventa, a través de PDVSA – INTEVEP, se ha intentado desarrollar sorbentes sólidos para la remoción de H_2S de gases ácidos como alternativa competitiva frente a los de naturaleza foránea. A continuación se describen algunos de ellos:

López y Martínez (1994) evaluaron, a escala laboratorio, un sólido nacional a base de óxido de hierro como agente endulzador de corrientes gaseosas agrias. Para ello se le preparó y activó térmicamente. Posteriormente se utilizó un sistema experimental dinámico en el cual se determinaron sus propiedades pirofóricas, se evaluó su capacidad adsorptiva y se midió la caída de presión a través del lecho fijo. Se concluyó que las pruebas realizadas indicaron la factibilidad técnica de utilizar este absorbente como removedor de H_2S en corrientes gaseosas. Se recomendó probar el sólido a condiciones reales de operación en una planta piloto.

Ávila y col. (1997) evaluaron sólidos provenientes de las minas del Cerro Bolívar, en Venezuela, como sorbentes para la captura de H_2S en corrientes de Gas Natural. Para esto, los sólidos fueron sometidos a calcinación, luego se les midió la capacidad de absorción a través de un montaje experimental continuo, que constaba de: Válvulas reguladoras de presión y flujo, 2 tomamuestras antes y después del lecho, un reactor y un neutralizador de gases ácidos para su posterior venteo. Se encontró que el sólido

llamado INTSORB[®], también del cerro bolívar, presentó la mejor capacidad de captura dentro del grupo evaluado. En general, todos contenían prácticamente el mismo porcentaje de hierro. La diferencia de comportamiento frente a la captura de H₂S radicó principalmente en la porosidad y distribución del tamaño de poro. También se observó que la capacidad de absorción depende del tamaño de partícula y de la velocidad espacial. Se recomendó evaluar el mejor sólido a condiciones reales de operación (nivel banco).

González, Pacheco, Ávila, Carrazza y Fuentes (1999) evaluaron al INTSORB[®] a escala piloto, a condiciones reales de operación, utilizando gas de producción. Concluyeron que este sólido es altamente competitivo con los disponibles comercialmente, capaz de remover eficientemente el H₂S de corrientes de Gas Natural a un costo igual o menor al de las tecnologías existentes.

Vargas (2002) estudió diferentes secuestrantes sólidos de H₂S, para evaluar la posibilidad del uso de estas sustancias en la reducción del contenido de dicho contaminante en el Gas Natural. Para ello realizó pruebas de capacidad de remoción de H₂S en condiciones estáticas y dinámicas; así como un estudio de corrosión por pérdida de peso al acero 5LB. Para los ensayos dinámicos se usó una planta escala laboratorio, se hizo pasar una corriente de Gas Natural, con concentración conocida de H₂S, por un lecho fijo de secuestrante sólido simulando las condiciones industriales de operación, y se midieron las concentraciones a la salida del reactor. Evaluó tres sólidos a base de óxidos de hierro, zinc y cobre. Entre los principales resultados observó que la capacidad de captura de los sólidos en condiciones dinámicas resultó ser menor o igual a la capacidad de secuestro en condiciones estáticas. Adicionalmente, concluyó que el sólido a base de óxido de zinc tuvo mayor capacidad de captura de H₂S, seguido del sólido a base de óxido de cobre y por último del sólido a base de óxido de hierro.

En el año 2002, PDVSA INTEVEP realizó una prueba de campo a escala de demostración en la unidad Sulfa II del Complejo Operativo Muscar, empleando 14 TM de INTSORB[®]. Durante este ensayo se observó alta caída de presión y presencia de líquido, el cual tuvo que ser drenado. Posteriormente, fue necesario determinar el

efecto de diversos factores sobre el desempeño del sorbente sólido INTSORB[®] (Uribe, 2008).

Yoll (2004) estudió la influencia de parámetros operacionales en el comportamiento de lechos sólidos usados para la remoción de H₂S en corrientes de Gas Natural, específicamente la influencia tanto del agua como de la temperatura, en el comportamiento de secuestrantes sólidos de H₂S en atmósfera de H₂S y CO₂ en condiciones estáticas. Evaluó dos secuestrantes sólidos con el fin de compararlos: Una mezcla comercial e INTSORB[®]. Los resultados mostraron que la presencia de agua puede afectar la capacidad de remoción de H₂S de este último.

Uribe (2008) centró su trabajo en la necesidad de desarrollar un sorbente sólido (pella) elaborado a partir de materia prima nacional, específicamente óxidos de hierro y aglomerantes. La alternativa planteada, buscaba un compromiso entre reactividad y resistencia mecánica del sólido luego de reaccionar con H₂S, lo que la convirtiera en una opción competitiva con el sorbente comercial. Se estudió en condiciones estáticas la influencia de la adición de agua en el medio de reacción. Se obtuvo el modelo de interacción gas – sólido que mejor se ajustó al proceso de remoción observado. Asimismo, se evaluó la posibilidad de emplear el peróxido de hidrógeno como agente de regeneración del sólido agotado por reacción con H₂S. Se encontró que, en efecto, el H₂O₂ puede ser empleado para tal propósito.

El presente Trabajo Especial de Grado se enfocará en la instalación de una planta dinámica escala laboratorio para predecir adecuadamente el comportamiento de sorbentes sólidos utilizados en torres de contacto industrial, en las que se capta un soluto de interés o un contaminante de un fluido. Esto se logra haciendo pasar la solución contaminada por columnas donde el sorbente se encuentre en forma de lecho fijo. La información obtenida es fundamental para diseñar unidades a escala industrial.

OBJETIVOS

Objetivo General

Instalar una planta dinámica de lecho fijo a escala laboratorio, con el fin de evaluar la capacidad de sorción de secuestrantes sólidos usados en la remoción de H_2S del Gas Natural.

Objetivos Específicos

Para cumplir con el propósito principal de este trabajo se debe dar término a los siguientes objetivos específicos:

- a) Construir el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) preliminar de la planta.
- b) Realizar el Inventario de los equipos existentes que permitan la construcción de la Planta.
- c) Revisar las especificaciones de operación y ejecutar todas las pruebas necesarias para garantizar la operabilidad de todas las líneas, insumos, componentes y equipos de la planta.
- d) Efectuar el estudio de seguridad y alivio de la planta.
- e) Llevar a cabo el Montaje de la planta.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta la revisión bibliográfica en la que se sustenta este Trabajo Especial de Grado.

GAS NATURAL

El Gas Natural es un gas combustible que se obtiene de rocas porosas del interior de la corteza terrestre, se encuentra mezclado con petróleo crudo cerca de yacimientos del mismo o puede encontrarse sólo en yacimientos separados. La manera más común en que se encuentra este combustible es atrapado entre el petróleo y una capa rocosa impermeable. En condiciones de alta presión se mezcla o disuelve en el petróleo o crudo (Perry, 1999).

Composición

El Gas Natural se compone de hidrocarburos con muy bajo punto de ebullición. El metano es el principal constituyente de este combustible, con un punto de ebullición de -154 °C (-245 °F). El etano, con un punto de ebullición de -89 °C (-128 °F) puede estar presente en cantidades hasta de 10%; el propano, cuyo punto de ebullición es de hasta -42 °C (-44 °F), hasta 3%. El butano, pentano y hexano, heptano y octano también pueden estar presentes (Perry, 1999). Aunque no exista una composición para este gas que pueda considerarse como típica, en la tabla N° 1 se muestra una descripción por regiones del Gas Natural en Venezuela, realizada por Marcías Martínez en 2004:

Tabla N° 1. Gas Natural en Venezuela.

Componentes (%)	Occidente (Asociado)	Guárico (Libre)	Oriente (libre)	Oriente (Asociado)	Costa Afuera
Metano	73,10	90,60	76,90	75,10	90,50
Etano	11,00	2,60	5,80	8,00	5,00
Propano	6,00	1,10	2,50	4,60	2,20
i - Butano	1,10	0,40	0,50	0,90	0,40
n - Butano	1,90	0,20	0,60	1,10	0,70
i - Pentano	0,60	0,30	0,30	0,30	0,30
n - Pentano	0,50	0,20	0,20	0,30	0,20
Hexano	0,50	0,30	0,20	0,20	0,20
Heptano	0,40	0,30	0,40	0,20	0,20
Dióxido de Carbono	4,40	4,00	12,50	9,20	0,20
Nitrogeno	0,50	0,00	0,10	0,10	0,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
H ₂ S (ppm)	(6 - 20000,00)	50	0	(0 - 30)	0

Fuente: Martínez, 2004

La composición del Gas Natural es un parámetro de gran importancia para la clasificación del mismo (Pino, s.f.):

- a) *Gas Ácido*: Es un gas cuyo contenido de sulfuro de hidrógeno (H₂S) es mayor que 0,25 granos (1 gramo = 15,43 granos) por cada 100 pies cúbicos normales de gas por hora (> de 0,25 granos/100 PCNH). La cantidad señalada equivale a cuatro partes por millón, en base al volumen (4 ppmv de H₂S). La Asociación de normas canadienses CSA, específicamente la No 2.184 para tuberías de gas, define un gas ácido como aquel que contiene más de un grano (0,06479 gramos) de H₂S/100 pies cúbicos de gas, lo cual equivale a 16 ppmv.

Existen otros gases de naturaleza ácida, por ejemplo:

Sulfuro de Carbonilo (COS). Este es un compuesto inestable, corrosivo y tóxico, que se descompone en (H₂S + CO₂).

Mercaptanos, los cuales se pueden representar a través de la siguiente fórmula (RSH), son compuestos inestables y de alto grado de corrosión, en muchos casos reaccionan con algunos solventes, descomponiéndolos.

Disulfuro de Carbono (CS₂). Este componente sin tomar en cuenta que participa en las reacciones de corrosión es también altamente tóxico para los seres

humanos, como es también altamente nocivo para el medio ambiente, por lo que hay que extremar las precauciones cuando se trabaja con este componente.

En términos generales, se considera que un gas es apto para ser transportado por tuberías, cuando contiene ≤ 4 ppmv de H_2S ; $\leq$ de 3% de CO_2 . y ≤ 6 a 7 lb de agua por millones de pies cúbicos normales de gas (MMPCN de gas).

- b) *Gas Dulce*: Es un gas que contiene cantidades de Sulfuro de Hidrógeno, menores a cuatro (4) partes por millón (ppm) en base a volumen (4 ppm/V) y menos de 3% en base molar de Dióxido de Carbono (CO_2).
- c) *Gas Pobre o Gas Seco*: Es un Gas Natural del cual se han separado el GLP (gases licuados del petróleo) y la gasolina natural. El gas seco, está constituido fundamentalmente de metano y etano. Por lo general se inyecta a los yacimientos, o se usa en la generación de hidrógeno (H_2).
- d) *Gas Rico o Gas Húmedo*: Es un gas del cual se puede obtener una riqueza líquida de hasta 3 GPM (galones por mil pies cúbicos normales de gas) No existe ninguna relación con el contenido de vapor de agua que pueda contener el gas. Este parámetro es de gran importancia, para la valorización del Gas Natural, ya que los líquidos producidos pueden ser objeto de comercialización.
- e) *Gas condensado*: Este gas se puede definir con un gas con líquido disuelto. El contenido de metano es de $(C_1) >$ a 60% y el de Heptanos y compuestos más pesados (C_7^+) alcanza valores mayores a 12,5% ($> 12,5\%$). La mezcla de hidrocarburos a las condiciones iniciales de presión y temperatura se encuentra en fase gaseosa o en el punto de rocío.
- f) *Gas asociado*: Es un Gas Natural que se ha extraído de los yacimientos junto con el petróleo, partiendo del postulado que donde hay petróleo, hay gas. Más del 90% de las reservas de Gas Natural del país es de gas asociado. Se considera que en los yacimientos se forman capas de gas.
- g) *Gas no asociado*: Este es un gas que solo está unido con agua en yacimientos de gas seco. En los yacimientos de gas seco la mezcla de hidrocarburos permanece en fase gaseosa a condiciones de yacimiento y superficie. Sin embargo, en algunas oportunidades se forma una pequeña cantidad de líquidos, la cual no es

superior a diez barriles normales de hidrocarburos líquido por millón de pies cúbicos normales de gas (10 BN/MMCN).

- h) *Gas Hidratado*: Este es un gas que tiene más de siete libras de agua por cada millón de pies cúbicos normales de gas 7 lb de agua/MMPCN, lo que indica que el gas deberá de ser sometido al proceso de deshidratación, para poder comercializarlo.
- i) *Gas Anhidro*: Este es un gas que no tiene menos cantidad de vapor de agua, que la clasificación de gas hidratado (Pino, s.f.).

Cadena de valor del Gas Natural

La cadena de Valor del Gas Natural se basa en un grupo de procesos que por su naturaleza generan cambios físicos sobre dicho recurso y permiten su disposición para el consumidor final, razón por la cual constituyen en sí mismos una actividad productiva.

Los eslabones de la Cadena de Valor del Gas Natural son (ENAGAS, s.f.):

- a) *Exploración y Producción*: La cadena de Valor del Gas Natural se inicia con la exploración, ésta es la actividad en la cual se realizan los estudios necesarios (levantamiento de sísmica, análisis geológicos, etc.) para descubrir, identificar cuantificar acumulaciones de hidrocarburos gaseosos. Una vez detectados los recursos, se procede a definir el plan de desarrollo del yacimiento y se inicia la fase de producción del Gas Natural, la cual representa el conjunto de actividades que permiten extraer el recurso contenido en los yacimientos y su separación del petróleo (cuando se trate de gas asociado).
- b) *Tratamiento*: También denominado acondicionamiento o procesamiento, es una actividad que permite remover los componentes no hidrocarburos del Gas Natural, principalmente dióxido de carbono (CO_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), agua (H_2O), componentes sólidos y otros, a través de cualquier proceso físico, químico o de ambos. Luego de ser tratado se procede a separar el Gas Metano (CH_4) del resto de los componentes del Gas Natural (CH_4 +) llamados líquidos o componentes pesados, este proceso se conoce como Extracción (ENAGAS, s.f.).

Después de extraer el gas, es necesario procesarlo de tal manera que cumpla con los requerimientos necesarios para su uso final y los estándares regulatorios. Para cada yacimiento, la composición del Gas Natural es única, por lo que el tratamiento implementado en cada campo de producción puede ser diferente.

Las operaciones generales que se realizan en el procesamiento del gas son (ECOPETROL, s.f.):

Separación inicial: Debido a que los yacimientos pueden contener gas, petróleo y agua, las tres sustancias requieren ser separadas, lo cual se hace aprovechando las diferencias de densidad entre ellas, en una sola operación. El gas es la sustancia menos densa por lo que sale por la parte superior del separador. El agua es la sustancia con mayor densidad de la mezcla y es retirada por la parte inferior. El petróleo flota sobre el agua pues su densidad es menor, lo que permite que sea separado por la mitad. Si el gas es libre, es decir, no está acompañado de crudo, este paso puede no ser necesario.

Filtrado: Por medio de filtros se retira el material sólido contenido en el gas.

Endulzamiento: En los yacimientos junto con el gas, el petróleo y el agua hay otras sustancias como dióxido de carbono y ácido sulfhídrico. El dióxido de carbono en presencia de agua líquida produce corrosión y en condiciones criogénicas (bajas temperaturas) puede producir taponamientos por solidificación. El ácido sulfhídrico es un compuesto altamente tóxico en concentraciones por debajo de 100 partes por millón. Por lo anterior estas sustancias deben ser removidas.

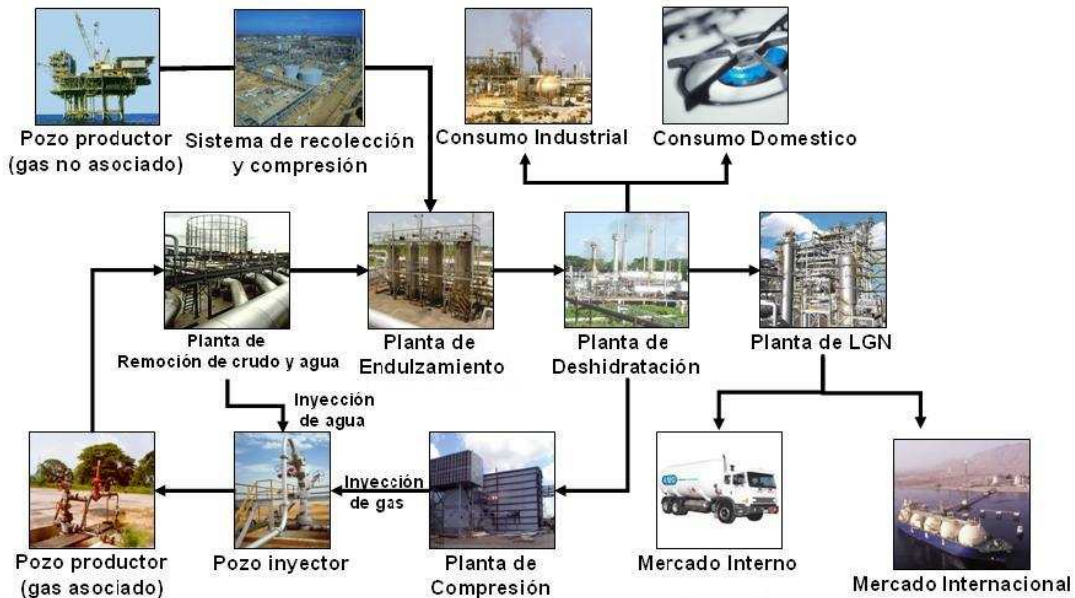
Deshidratación: Si el contenido de vapor de agua en el gas es muy alto, se corre el riesgo que en los gasoductos se formen hidratos de metano sólidos, en las zonas donde la presión sea elevada y la temperatura reducida, generando grandes problemas en el transporte. Por esa razón es necesario retirar el vapor, lo cual se hace generalmente mediante absorción con glicol (TEG: trietilenglicol), en la que el glicol captura al agua y permite la salida del gas seco. Existen otros métodos físicos como el uso de tamices moleculares.

- c) *Fraccionamiento*: Proceso mediante el cual los hidrocarburos pesados son removidos y separados en productos distintos o fracciones como el propano, butano y etano. Dependiendo de la composición del Gas Natural, en esta fase se retiran hidrocarburos líquidos valiosos como lo son el etano, propano, GLP y gasolina natural. El gas procesado debe cumplir las especificaciones del punto de rocío de hidrocarburos y el poder calorífico. Los procesos más usados son: absorción con aceites livianos refrigerados, refrigeración externa y sistemas turboexpanders.
- d) *Compresión*: Para que el gas pueda ser transportado por gasoductos, su presión debe incrementarse por medio de compresores (ECOPETROL, s.f.).
- e) *Transporte y Distribución*: Ambos eslabones constituyen el vínculo entre las actividades asociadas a la extracción (Exploración y Producción) y adecuación (Tratamiento o Acondicionamiento) del Gas Natural y el consumidor final.

Transporte: Es el conjunto de actividades necesarias para recibir, trasladar y entregar el Gas Natural desde un punto de producción o recolección a un punto de distribución, para ello se requiere el uso de gasoductos y plantas de compresión si se transmite el hidrocarburo en estado gaseoso o facilidades de licuefacción, regasificación y desplazamiento vía marítima si se transporta en estado líquido.

Distribución: Conjunto de actividades que permiten recibir, trasladar, entregar y comercializar gas desde el punto de recepción en el sistema de transporte hasta los puntos de consumo, mediante sistemas de distribución Industrial y Doméstico (ENAGAS, s.f.).

La Figura N° 1 esquematiza todos los procesos involucrados en la valorización del Gas Natural:



Fuente: Uribe, 2008

Figura N° 1. Cadena de Valor del Gas Natural

Usos del Gas Natural

El Gas Natural tiene diversos usos en lo industrial, comercial y residencial, así como también para el transporte de pasajeros y la generación eléctrica. Ofrece amplias ventajas en el ahorro energético y en procesos industriales que requieren de ambientes limpios, procesos controlados y combustibles altamente eficientes.

A continuación se muestra la utilidad del Gas Natural en cada uno de los sectores (ENAGAS, s.f.):

Sector Industrial: El Gas Natural puede reemplazar ventajosamente a otros combustibles como: Carbón, fuel oil, electricidad, diesel, gas licuado, gasolina, kerosene, leña. Es altamente eficiente en la fabricación de la cerámica, el cemento y el vidrio. En la industria siderúrgica el Gas Natural es usado como reductor en lugar del coque, y en la petroquímica es utilizado como materia prima en la producción de fertilizantes, metanol, entre otros.

Sector Comercial: En el sector comercial el Gas Natural se utiliza como combustible en restaurantes, panaderías, lavanderías, hospitales, entre otros.

Sector Doméstico: El Gas Natural también se utiliza en los hogares para la cocina, el servicio de agua caliente y la calefacción.

Generación Eléctrica: El Gas Natural se ha convertido en el combustible más económico para la generación de electricidad y ofrece las mejores oportunidades en términos de aumento de rendimiento y reducción del impacto ambiental.

Sector Automotriz: Generalmente se utiliza el Gas Natural comprimido (GNC), también conocido con el nombre de Gas Natural vehicular (GNV) como combustible en vehículos con motores de combustión interna en reemplazo de las gasolinas; tiene bajo costo y menor incidencia en la contaminación ambiental (ENAGAS, s.f.).

Especificaciones de Calidad del Gas Natural en Venezuela

El gas ha pasado a ocupar un importante espacio en el escenario energético mundial, con un crecimiento continuo de la demanda. Venezuela está considerada como una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía gasífera por sus cuantiosas reservas de gas, su ventajosa posición geográfica e importancia geopolítica (PDVSA, s.f.).

Venezuela cuenta con reservas probadas de Gas Natural de 185,2 billones de pies cúbicos de gas, lo cual le adjudica el noveno lugar en la lista de países con las mayores reservas probadas de gas y el primero de América Latina de acuerdo con lo publicado en la Gaceta Oficial Número 39.496, del 26 de agosto de 2010 (PDVSA, s.f.).

La presencia de H_2S y CO_2 en la composición del Gas Natural en Venezuela debe ser tomada como un problema crítico tanto para las personas como para los equipos e instalaciones involucradas en los procesos de producción de petróleo y combustibles. El H_2S es un gas altamente tóxico, inflamable, corrosivo, de mayor densidad que el aire y el cual es frecuente encontrar tanto en los campos como en las refinerías de petróleo. El CO_2 por su parte en presencia de agua líquida produce corrosión y en condiciones criogénicas (bajas temperaturas) puede producir taponamientos por solidificación. También contribuye en gran medida al efecto invernadero por lo que es perjudicial para el ambiente (De la Cerda, 2008).

De acuerdo a la norma Covenin 3568-2:2000 Gas Natural. Características mínimas de calidad el contenido de H_2S en la corriente de dicho combustible debe ser de máximo 12 ppm molar. Este número deberá reducirse a un máximo de 4,16 ppm molar para el año 2013, tal y como lo indica la Norma Técnica Aplicable (NTA) para el aseguramiento de la calidad del gas en sistemas de transporte y distribución dictada en la Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 38771.

La Figura N° 2 reseña la Norma Covenin 3568-2:2000 Gas Natural. Características mínimas de calidad:

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

Fuente: Covenin 3568-2,2000

Figura N° 2. Límite máximo de composición de H_2S y CO_2 en el Gas Natural en Venezuela

La Tabla N° 2 muestra las especificaciones de calidad que deberá cumplir el Gas Natural que circula por los sistemas de transporte y distribución a partir de enero de 2013:

Tabla N° 2. Parámetros de Calidad del Gas Natural para el año 2013

Componentes	Valores	
	Mínimo	Máximo
Sulfuro de Hidrógeno (H_2S)	---	4,16 ppm molar
Monóxido de Carbono (CO)	---	0,1% molar
Dióxido de Carbono (CO_2)	---	2% molar
Agua (H_2O)	---	5,625 lb/MMPC
Nitrógeno (N_2)	---	1% molar
Hidrógeno (H_2)	---	0,1% molar
Oxígeno (O_2)	---	0,1% molar
Azufre Total	---	18,42 ppm molar
Mercurio (Hg)	Menores de 0,01 $\mu g/Nm^3$	
Metano (CH_4)	80% molar	---
Etano (C_2H_6)	---	12% molar
Propano (C_3H_8)	---	3% molar
Butano+ ($C_4H_{10}+$)	---	1,5% molar
Hidrocarburos Insaturados	---	0,2 % molar

Fuente: ENAGAS, s.f.

PURIFICACIÓN DE GAS

La selección del proceso óptimo para la eliminación de una o más impurezas del Gas Natural no es una tarea sencilla. En muchos casos la remoción requerida se puede realizar por diferentes procesos. Determinar cuál es el mejor para un conjunto de condiciones particulares requiere un análisis detallado de costos y de rendimiento. Sin embargo, en la siguiente generalización se puede hacer una revisión preliminar de cómo se eliminan las impurezas más comunes.

Los procesos de remoción de H_2S y CO_2 pueden ser agrupados en siete (7) categorías como se indica en la Tabla N° 3, que sugiere las áreas de aplicación de cada tipo de proceso.

La absorción por soluciones alcalinas (aminas) y la absorción física por solventes (polietilen glicol dimetil éter) son técnicas adecuadas para tratar grandes volúmenes de gas. Sin embargo, la absorción física no es económicamente competitiva cuando la

presión parcial del gas ácido es baja, ya que su capacidad como solvente es en gran medida función de la presión. De acuerdo con Christensen y Stupin (1978), la absorción física es favorecida generalmente a presiones parciales del gas ácido por encima de los 200 psia, mientras que la absorción por solución alcalina es favorecida por presiones parciales bajas.

Tabla N° 3. Áreas de Aplicación de Procesos de Remoción de H₂S y CO₂

Proceso	Gases Ácidos		Tamaño de la planta	Presión parcial	Capacidad de remoción de S
	H ₂ S	CO ₂			
Absorción con solución Alcalina	A	A	H	L	H
Absorción Física	A	A	H	H	H
Absorción / Oxidación	A	----	H	L	L
Sorción seca / Reacción	A	----	L	L	L
Permeación por membranas	A	A	L	H	L
Adsorción	A	A	L	L	L
Metanación	----	A	L	L	----

Nota: A= aplicable, H= Alta, L= Baja. La línea divisoria entre alta y baja es de aproximadamente 20 mmcsfd (millones de pie cúbico estándar) al día para el tamaño de las plantas, a 100 psia para la presión parcial y 10 toneladas/día de capacidad de azufre.

Fuente: Kohl y Nielsen, 1997

La permeación por membranas es aplicable particularmente para la remoción de CO₂ del gas a altas presiones. El proceso se basa en módulos relativamente pequeños. Si es necesario aumentar la capacidad de la planta se deben adicionar más módulos, lo que disminuye de manera proporcional la competitividad económica a al aumentar el tamaño de planta.

Para los casos en los que la cantidad de sulfuro a remover es pequeña, ya sea por concentraciones muy bajas de este contaminante en el gas de alimentación o por la disminución del volumen de gas de alimentación a tratar, la oxidación directa es el proceso predilecto. Esto se puede lograr por la absorción en un líquido con la posterior oxidación y formación de una mezcla de partículas sólidas de azufre o también con la absorción de un sólido con o sin oxidación. Los procesos de absorción sólida son particularmente aplicables a pequeñas cantidades de gas agrio y donde la simplicidad operacional es importante, también para la remoción de trazas de

compuestos sulfurados como la limpieza final de líneas de gas de síntesis. Estos procesos de absorción también han sido desarrollados para el tratamiento de corrientes de gas a temperatura elevada, que no pueden ser manejados por los procesos convencionales de absorción de líquidos.

La adsorción es una opción viable para remover H_2S cuando la cantidad de sulfuro es muy pequeña y el gas contiene compuestos sulfurados pesados (mercaptanos y disulfuro de carbono) que también deban ser removidos (Kohl y Nielsen, 1997).

PROCESOS DE SECUESTRO DE AZUFRE

La expresión “Secuestro de Azufre” se emplea para describir un conjunto de procesos no regenerativos para remover pequeñas cantidades de compuestos azufrados, usualmente H_2S , de corrientes gaseosas. Si las cantidades de sulfuro son pequeñas, el proceso de secuestro es aplicable, bien sea debido a un bajo volumen de gas o a una concentración muy pequeña de sulfuro. Las aplicaciones típicas son: En tratamientos en pozos de Gas Natural, alejados de las instalaciones de procesos de gas (usualmente menores que 10 millones de pie cúbico estándar por día (MMscfd) que contengan de 10 a 10000 ppm de H_2S); y en la purificación final del gas de alimentación para procesos de amoníaco u otros procesos petroquímicos, que requieran la remoción de una gran cantidad de azufre en sistemas regenerativos.

Los procesos de secuestro de sulfuros son típicamente por cargas. Estos emplean materiales que capturan y retienen compuestos azufrados, pero su capacidad efectiva es finita. Cuando se alcanza este límite, el sorbente agotado (líquido o sólido) debe ser removido y reemplazado por material fresco. Este debe ser desechado, por lo cual la generación de un desecho ambientalmente aceptable se ha convertido en un factor clave en la selección de procesos de secuestro para aplicaciones específicas. Otras consideraciones importantes son la seguridad de operación y la confiabilidad (con frecuencia se requiere operación automatizada) y evidentemente, los costos de capital y operación.

Tecnologías Disponibles

Los procesos de secuestro de azufre pueden ser clasificados, de manera general, como procesos de Sorción Seca y Sorción Mojada (Kohl y Nielsen, 1997):

a) Procesos de Sorción Seca:

Óxido de Hierro. Este es probablemente el proceso más ampliamente usado. El óxido de hierro captura el sulfuro de hidrógeno mediante la formación de sulfuro de hierro.

Óxido de Cinc. El óxido de cinc opera reaccionando con el sulfuro de hidrógeno para formar sulfuro de cinc, el cual es muy estable. Es ampliamente utilizado para remover trazas de sulfuro de hidrógeno presentes en corrientes calientes de gas de síntesis.

Sólidos Alcalinos. Sólidos fuertemente alcalinos, tales como gránulos de hidróxido de sodio/óxido de calcio reaccionan efectivamente para remover H_2S y otros gases ácidos mediante una simple reacción ácido – base.

Adsorbentes. Los tamices moleculares, el carbón activado, y el carbón activado impregnado, son adsorbentes efectivos para el sulfuro de hidrógeno y compuestos de mayor peso molecular.

b) Procesos de Sorción Mojada o en Fase Líquida:

Lechada o Suspensión de Óxido de Hierro. La química de este tipo de procesos es esencialmente idéntica al proceso de sorción seca con óxido de hierro. La principal ventaja es la facilidad de remoción y reemplazo del reactivo gastado.

Suspensiones de Óxido de Cinc. Estas son más reactivas (y más costosas) que las suspensiones con óxido de hierro. Típicamente se añade un anión de ácido débil, que forma una sal soluble de cinc, con el objeto de aumentar la actividad del cinc en solución.

Soluciones Oxidantes. Muchos agentes oxidantes, incluyendo dicromato, permanganato, peróxido, nitrito, clorito y oxígeno han sido propuestos. En la mayoría de los casos, el sulfuro de hidrógeno disuelto es oxidado a azufre elemental.

Aldehídos. Los aldehídos, tales como el formaldehído, reaccionan rápidamente con el sulfuro de hidrógeno para formar compuestos azufrados orgánicos, relativamente no volátiles. El mayor problema con este proceso es el olor desagradable del producto final.

Productos de Condensación de Alquilaminas/Aldehídos. Los compuestos de este tipo se emplean en forma líquida y reaccionan con sulfuro de hidrógeno para formar productos que permanecen en el estado líquido. Tales compuestos tienen un olor muy desagradable, sin embargo, se ha reportado que exhiben propiedades de inhibidores de corrosión.

Triazinas. Ciertas triazinas, tales como la 1,3,5tri-(2-hidroxietil)-hexahidro-S-triazina, reaccionan rápidamente con el sulfuro de hidrógeno para formar subproductos líquidos, solubles en agua. Se afirma que la ventaja de este tipo de procesos está en las propiedades inhibidoras de corrosión de estos subproductos.

Soluciones Alcalinas. Este tipo de procesos son usualmente empleados en soluciones acuosas de hidróxido de sodio. Opera normalmente absorbiendo todos los gases ácidos, aunque es posible que exista cierta selectividad por el H_2S en relación con el CO_2 (Kohl y Nielsen, 1997).

Procesos con Óxido de Hierro

Este proceso es corrientemente utilizado casi exclusivamente para el tratamiento de volúmenes relativamente pequeños de gas, cuando la cantidad de sulfuro removido no justifica el gasto en procesos regenerativos complejos para la recuperación de azufre. Sin embargo, ya que en el pasado era ampliamente difundido su uso y fueron desarrolladas extensamente las bases científicas e ingenieriles para soportar dicha tecnología, a continuación se realiza una breve descripción de los antecedentes de este proceso.

En la Tabla N°4 se reporta el rango de composición típica de dos tipos de materiales de óxidos de hierro usados en los años cincuenta.

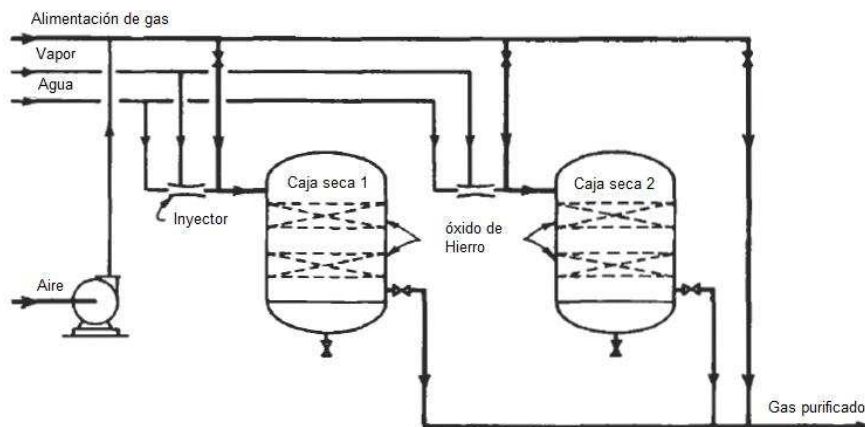
Tabla N° 4. Composición típica de sorbentes de Óxido de Hierro

Composición del Material de Purificación		
Características	Mineral	Óxido soportado en hojuelas de madera
Humedad, %	45-55	38-42
Pérdida de Ignición (base seca), %	25-35	36-41
Fe ₂ O ₃ (base seca), %	45-55	46-48
Densidad del sólido, lb/ft ³	----	19-21

Fuente: Kohl y Nielsen, 1997

Durante el período de difusión de los procesos con óxido de hierro en la purificación de gas de hulla, estuvieron sujetos a numerosas modificaciones y mejoras. Las principales modalidades se clasifican como sigue (Kohl y Nielsen, 1997):

- a) *Purificadores Convencionales de Caja Seca*: Un diagrama de flujo simplificado del proceso básico de purificación a partir de óxido de hierro, tal como se le emplea, para el tratamiento de gas de hulla a baja presión se muestra en la Figura N°3. Una planta purificadora constaba de una o más series de cuatro a seis cajas con las tuberías distribuidas de tal manera que el gas de entrada pudiera acceder a cada caja primero, lo cual permitía realizar cambios en el orden de las cajas. Cada una de ellas contenía una o varias capas de óxido de unos 2 pies (60 cm) de profundidad soportadas en rejillas de madera o acero.



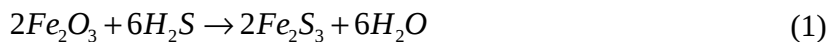
Fuente: Kohl y Nielsen, 1997

Figura N° 3. Diagrama de Flujo esquemático del proceso básico de purificación de gas con caja seca a bajas presiones.

- b) *Torres Purificadoras*: Las Torres purificadoras fueron desarrolladas para reducir el terreno requerido para las cajas de óxido de hierro y para simplificar las operaciones de carga y descarga. Varios diseños de torres fueron empleados. En general, la torre consiste en una carcasa de acero al carbono que encierra hasta 14 cestas removibles superpuestas, cada una de ellas contiene una o dos capas poco profundas de óxido de hierro. Las cestas eran cargadas y descargadas a través del uso de cadenas transportadoras.
- c) *Purificadores de Alta Presión*. Aun cuando la difusión del uso de los purificadores con óxido de hierro para gases a altas presiones es un desarrollo relativamente reciente, en 1944 fue descrita una planta que trataba 15 MM scfd de Gas Natural a 325 psig. Una instalación típica a altas presiones tiene que usar lechos profundos de hierro esponja (10 pies aprox.) (Kohl y Nielsen, 1997).

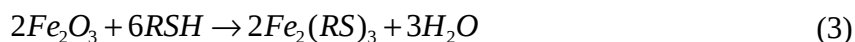
Química Básica

La química fundamental de los procesos pueden ser representados por las siguientes reacciones:



Las reacciones representan el mecanismo del proceso, y, dependiendo de las condiciones de operación, pueden ocurrir algunas otras reacciones. Las principales variables que afectan el mecanismo de reacción son la temperatura, el contenido de humedad y el pH del material purificador.

El óxido de hierro también puede estar en la capacidad de remover mercaptanos mediante la reacción:



Hay varias formas conocidas del óxido de hierro, pero dos, llamadas α $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ y τ $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, son consideradas por ser particularmente útiles como material de purificación. Algo de Fe_3O_4 (equivalente a $Fe_2O_3 \cdot FeO$) podría también estar presente.

Extensas cantidad de pruebas han mostrado que el óxido de hierro debe estar presente como hidrato no sólo como óxido de hierro mojado, para ser efectivo en la remoción de compuestos azufrados del gas. Los óxidos de hierro hidratados reaccionan rápidamente con el sulfuro de hidrógeno, y el sulfuro férrico producido es fácilmente reoxidado a una forma activa de óxido férrico. El ciclo procede más satisfactoriamente a temperaturas moderadas, aproximadamente 100 °F, y en ambientes alcalinos. A temperaturas por encima de 120 °F y en ambientes neutros o ácidos, el sulfuro de hierro pierde su agua de cristalización y cambia a una mezcla de FeS_2 y Fe_8S_9 . Estos sulfuros no están completamente reconvertidos en óxido férrico hidratado, sino que se oxidan lentamente a sulfato ferroso y polisulfuros, ninguno de los cuales son útiles para la remoción de sulfuro de hidrógeno.

Excelentes discusiones sobre las propiedades de los materiales de purificación han sido presentadas por Smith (1957) y Ward (1964). El mecanismo físico de absorción del sulfuro de hidrógeno por óxido de hierro fue investigado por Avery (1939) y por Dent y Moignard (1950). Los estudios muestran que bajo condiciones adecuadas de temperatura, contenido de humedad y pH, el sulfuro formado sobre la partícula de óxido es continuamente desplazado por el óxido de hierro, el cual migra desde el centro de la partícula a la superficie, de esa manera expone óxido fresco para fomentar la reacción con sulfuro de hidrógeno y oxígeno.

Moignard recomendó el uso de óxido de hierro soportado, de textura abierta y áspera, baja densidad másica (por el orden de 20 a 25 lb/ft^3 seco) y contenido de humedad más alto posible (30 a 50%) consecuente con un flujo libre del gas. También es recomendado un rango óptimo de pH de 8 a 8,5. Las categorías de hierro esponja, disponibles, contienen nominalmente 6,5, 9 y 15 libras de óxido de hierro activo por bushel (un bushel son 1,25 ft^3). En la Tabla N° 5 se muestran las especificaciones típicas para 15 libras de esponja.

Tabla N° 5. Especificaciones típicas para 15 libras de esponja

Contenido de Humedad, % másico	
Producto Hierro Esponja	30.60
Partículas de óxido de hierro	17.70
Distribución de tamaño de las partículas de óxido, % másico	
Retenido en malla (número)	
16	4.22
30	54.62
60	32.72
100	4.49
140	1.58
200	0.79
325	1.06
400	0.26
Más pequeñas que malla 400	0.26
Análisis químico de las partículas de óxido secas, % másico	
Hierro como Fe_2O_3	58.67
Hierro como Fe_3O_4	20.40
Azufre	0.49
Cobre	0.11
Zinc	0.01
Plomo	0.01
Silicio	1.02
Aluminio	0.02
Fósforo	0.02
Balance de toda la madera utilizada como sustrato	
pH inundada	10.2
pH de los lixiviables	7.88
Peso del óxido de Hierro, lb/bushel	17.61

Nota 1: el pH inundado se obtuvo remojando un bushel de hierro esponja en agua destilada por 24 horas, luego se midió el pH a una muestra representativa del agua.

Nota 2: el pH de los lixiviables se obtuvo reciclando 100 ml de agua destilada sobre un gramo de esponja, luego se midió el pH

Fuente: Kohl y Nielsen, 1997

Los dos criterios más importantes para la selección de materiales para purificación son la capacidad y la actividad. Teóricamente 1 libra de óxido férrico absorbe 0,64

libras de sulfuro de hidrógeno cuando se transforma completamente en sulfuro de hierro. En el proceso sin adición de oxígeno, este valor no es alcanzable en el primer ciclo de operación, aunque han sido reportadas capacidades tan altas como 0,56 libras de azufre por libra de óxido férrico. En general, se asume que puede obtenerse cerca del 50% de la capacidad teórica de sulfidación en el primer ciclo de operación y esta capacidad decrece progresivamente con los ciclos adicionales. Cuando el oxígeno está presente en el gas de alimentación, se pueden obtener capacidades mucho mayores. Han sido reportados contenidos finales de sulfuro tan altos como 25 libras de sulfuro por libra de óxido de hierro (Kohl y Nielsen, 1997).

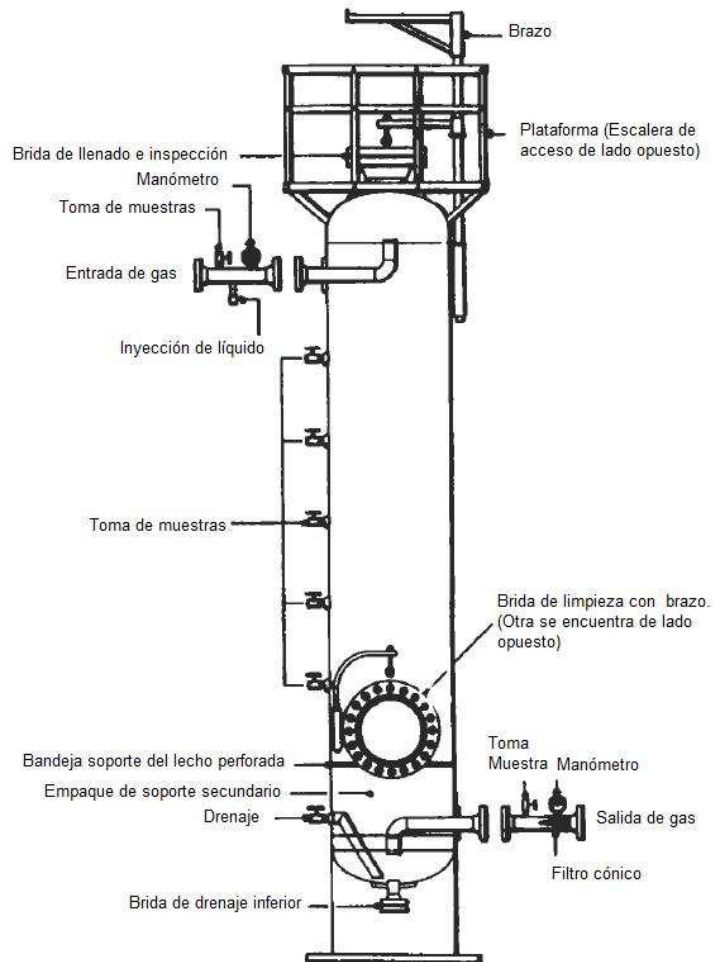
Aplicaciones del Hierro Esponja

Aun cuando el hierro esponja ya no se usa para el tratamiento de grandes volúmenes de gas, este aun es usado para la remoción de sulfuro de hidrógeno proveniente de pequeños volúmenes de Gas Natural moderadamente agrios en sitios lejanos de las plantas procesadoras de gas. El material sorbente consiste en hojuelas o viruta de madera impregnadas con óxido férrico hidratado, Fe_2O_3 , y carbonato de sodio para controlar el pH. Este es usado como lechos fijos verticales en recipientes cilíndricos con gas que fluye hacia abajo. El material agotado es periódicamente removido del recipiente y remplazado con esponjas frescas. El diagrama de una torre de contacto para la purificación de Gas Natural típica se muestra en la Figura N°4.

Las características mecánicas clave de las torres de contacto de hierro esponja (y otros lechos sólidos) son (Kohl y Nielsen, 1997):

- a) Contemplar accesos para el personal de operación en el tope y el fondo de la columna, para la carga y descarga del material sorbente.
- b) El soporte del lecho poroso debe ser suficientemente resistente para soportar el peso completo del lecho más la caída de presión del gas y diseñado para retener pequeñas partículas de sorbente.
- c) Sensores de presión en las líneas de alimentación y la salida del gas que indiquen el posible colapso u obstrucción del lecho.

- d) Boquillas para toma de muestras de gas en la alimentación y descarga, también en varios puntos intermedios del lecho que permitan monitorear la posición del frente agrio del gas y evitar el punto de ruptura.



Fuente: Kohl y Nielsen, 1997

Figura N° 4. Torre de contacto de hierro esponja típica para elevadas presiones

Frecuentemente son usados dos lechos de hierro esponja en serie, con un sistema múltiple de válvulas que permite sacar de servicio a la unidad principal para su vaciado, recarga y luego devolverla a operar como unidad final sin interrumpir el flujo de gas. Como se debe mantener la humedad para una operación efectiva, algunos recipientes de hierro esponja contienen un atomizador de agua encima del lecho o una inyección de líquido en la alimentación de la línea de gas.

Lo siguiente es una guía de diseño y operación para sistemas de secuestro basados en hierro esponja, de acuerdo a las publicaciones de Schaack y Chan (1989), salvo que se indique lo contrario.

- a) Se recomienda la operación a 65 – 115°F para minimizar las deposiciones en las hojuelas y alcanzar una remoción efectiva del sulfuro de hidrógeno.
- b) Si no se practica la regeneración con aire, se recomienda el uso de esponja que contenga 15 libras de hierro activo por bushel. Al emplear regeneración por aire, se prefiere 9 libras por bushel. Se cuenta con dos categorías de hierro esponja: 6,5 y 20 libras por bushel. Cuando se empaca apropiadamente en el recipiente, un bushel de esponja ocupa aproximadamente un pie cúbico.
- c) Se recomienda para uso general una altura de lecho de 10 pies; mayores longitudes de profundidad dan como resultado la compactación del lecho e incrementan la caída de presión a menos que se coloquen bandejas o rejillas de soporte. Maddox (1974) recomienda una altura mínima de lecho de 4 a 10 pies. Aneurosis y Whitman (1984) recomienda mínimo 10 pies para H₂S y 20 pies si hay presencia de mercaptanos.
- d) Se recomienda una velocidad de gas superficial máxima de 10 pies/minuto. La velocidad del gas debe ser limitada a valores que den como resultado la deposición de sulfuro en no más de 15 granos por minuto por pie cuadrado de área transversal del lecho.
- e) Se debe mantener el contenido de humedad en 40% en peso, más o menos 15%. Manning y Thompson (1991) recomiendan un contenido de humedad de al menos 20%.
- f) Manning y Thompson (1991) afirman que cerca de una libra de carbonato de sodio debe ser incluida por bushel de esponja para asegurar un ambiente alcalino. Durante la operación, el pH del agua en el lecho debe ser mantenido entre 8 y 10 por la adición de carbonato de sodio.
- g) Si la regeneración con aire no es practicada, se recomienda una carga de diseño de aproximadamente 0,42 lb de azufre/lb de óxido de hierro. Para el caso de 15

libras/bushel de esponja esto es equivalente a una carga de aproximadamente 6,2 libras de azufre/pie cúbico de esponja. (Schaack y Chan, 1989).

Proceso SulfaTreat

El proceso SulfaTreat ofrecido por The SulfaTreat Co. es de operación similar a la técnica de hierro esponja para remover sulfuro de hidrógeno y mercaptanos provenientes de las corrientes de gas. También usa uno o más recipientes a presión, con lechos fijos de material granular contentivo de óxido de hierro, y el gas fluye hacia abajo. La principal diferencia es que, en vez de hierro esponja, el proceso usa un material granular patentado llamado SulfaTreat. El proceso y el material del lecho son descritos por Samuels (1990) y Wendt (1991).

Según el fabricante, SulfaTreat es un material sustancialmente seco, que fluye libremente, compuesto por una mezcla única patentada de compuestos de hierro y suplementos químicos, la cual ha sido granulada para facilitar su manipulación. El rango de partículas insolubles en tamaño esta entre malla 4 y 30 y tiene una densidad másica de 70 lb/ft³.

El óxido de hierro en SulfaTreat se ha reportado presente en dos formas: Fe₂O₃ y Fe₃O₄. El sulfuro de hidrógeno reacciona con las dos formas y produce una mezcla de sulfuros de hierro. La eficiencia de conversión en operación comercial se ha conseguido en 0,55 libras de H₂S reaccionado por libra de óxido de hierro. Esto es un tanto mayor al valor de 0,42 libras de azufre (o 0,45 libras de H₂S) por libra de óxido de hierro recomendado para el diseño de lechos de hierro esponja.

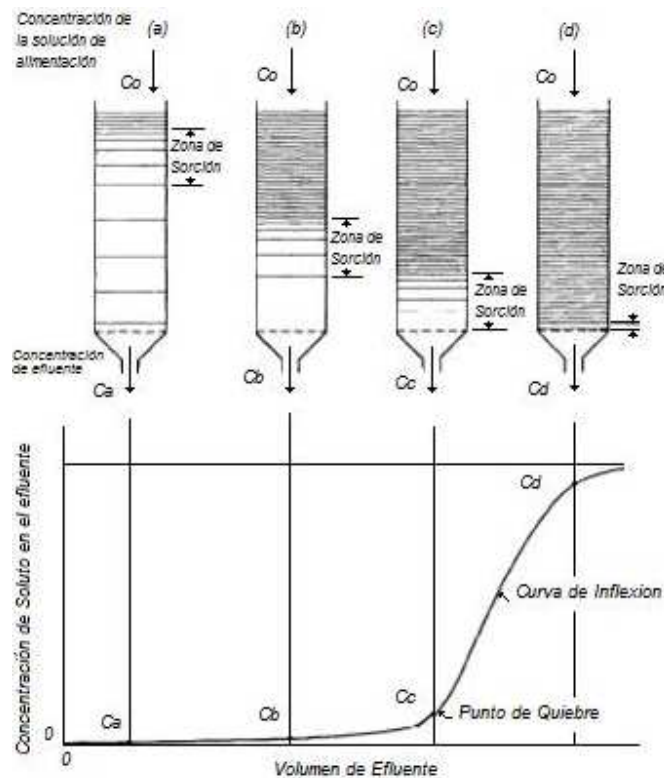
Algunas de las ventajas que se reportan para el SulfaTreat sobre el hierro esponja son:

- a) No hay riesgo de incendio durante la descarga del sorbente (no es pirofórico).
- b) Fácil remoción y cambio ya que el material no se cementa.
- c) Baja caída de presión sin canalización de gas, por ser de porosidad uniforme. La caída de presión se puede estimar con la ecuación de Ergun.
- d) No se requiere el control de pH y la presencia de agua líquida; sin embargo el gas debe estar saturado o cercano al punto de saturación del agua para obtener una buena eficiencia.

ONDA DE SORCIÓN EN LECHOS FIJOS

Considérese el caso de una solución binaria, ya sea gaseosa o líquida, que contiene un soluto, que se desea retirar en concentración C_0 . El fluido se va a pasar continuamente a través de un lecho relativamente profundo de adsorbente que al principio está libre del contaminante.

La capa superior de sólido, en contacto con la solución entrante, atrapa al principio el soluto rápida y efectivamente; el poco remanente de soluto en la solución queda prácticamente eliminado por las capas de sólido en la parte inferior del lecho. El efluente del fondo del lecho está prácticamente libre de soluto como en C_a , en la parte inferior de la Figura N° 5.



Fuente: Treybal, 1988

Figura N° 5. Onda de Sorción de un lecho fijo

La distribución de soluto en el lecho sólido se indica en la parte superior de esta figura, en (a), en donde la densidad relativa de las líneas horizontales en el lecho sirve para indicar la concentración relativa de soluto en el sorbente. La capa superior del

lecho está prácticamente saturada; la mayor parte de la sorción tiene lugar en una zona relativamente estrecha, en la cual la concentración cambia rápidamente, como se muestra. Mientras continúa fluyendo la solución, la zona de sorción se mueve hacia abajo como una onda, con una rapidez generalmente mucho más lenta que la velocidad lineal del fluido a través del lecho. Después de cierto tiempo, como en (b), en la figura, aproximadamente la mitad del lecho está saturada con soluto, pero la concentración del efluente C_b es aun básicamente cero. En (c), en la figura, la parte inferior de la zona de sorción ha alcanzado el fondo del lecho y la concentración del soluto en el efluente ha aumentado bruscamente hasta un valor apreciable C_c , por primera vez. Se dice que el sistema ha alcanzado el “punto de ruptura”. Ahora la concentración de soluto en el efluente aumenta con rapidez al pasar la zona de sorción a través del fondo del lecho; en (d) ha alcanzado básicamente el valor final C_0 . La parte de la curva de concentración del efluente entre las posiciones (c) y (d) se conoce como la curva de “ruptura”. Si la solución continúa fluyendo, ocurre poca sorción adicional puesto que el lecho, para todos los propósitos prácticos, está completamente en el equilibrio con la solución de alimentación (Treybal, 1988).

REUTILIZACIÓN DE LOS SORBENTES SÓLIDOS PARA LA REMOCIÓN DE H_2S

La vida útil del lecho puede ser prolongada mediante la admisión de aire para oxidar cierta cantidad del sulfuro a azufre elemental y regenerar el óxido de hierro; sin embargo, esto no es una práctica común, ya que interfiere con la porosidad y removabilidad del lecho.

Las primeras instalaciones para la purificación de gas con óxido de hierro utilizaron una forma simple del proceso (o caja seca). En esta modalidad del proceso, el H_2S era removido completamente por reacción con óxido de hierro hidratado, dando sulfuro férrico como producto. Luego de la remoción de la caja y exposición al oxígeno atmosférico, el sulfuro férrico se oxidaba a azufre elemental y óxido férrico. Este ciclo se podía repetir varias veces antes de que el material perdiera actividad debido a la presencia de cantidades excesivas de azufre elemental (Kohl y Nielsen, 1997).

Posteriormente, se determinó que se podía obtener un proceso más simple y económico al regenerar en sitio el óxido de hierro, por adición de pequeñas cantidades de aire al gas a la entrada del sistema de purificación. Otro método de regeneración en sitio consiste en hacer circular gas oxigenado a través del lecho agotado después de haber sido usado para purificación un gas libre de oxígeno. La oxidación en sitio del lecho dio como resultado un ahorro grande en costos de mano de obra, originados por la carga y la descarga de las cajas secas (Kohl y Nielsen, 1997).

Uribe (2008) encontró que mediante la reacción de Fenton se podría obtenerla reutilización de las pellas, de óxido de hierro, luego de que estas han reaccionado con H_2S



Este trabajo destacó que las pellas podían ser usadas hasta en tres oportunidades y que a pesar de que la capacidad de sorción de H_2S se ve sacrificada a medida que se reutiliza, esta continuó reportando valores dentro del umbral de aplicación. También, que la presencia de H_2O_2 en el medio de reacción del H_2S con la hematita influye favorablemente en la capacidad de adsorción.

CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este aparte se presenta el marco metodológico para la consecución del objetivo general de este Trabajo Especial de Grado, el cual se realizó en su totalidad en las instalaciones del Laboratorio de Corrosión y H₂S de PDVSA INTEVEP.

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO PRELIMINAR DE LA PLANTA.

Se estudiaron todas las fases del proceso industrial de captura de compuestos azufrados en corrientes de Gas Natural y sus antecedentes, a fin de obtener conocimiento acerca de los equipos necesarios para el montaje de una planta de esas características a escala laboratorio. Con esa información se construyó el DFP preliminar de la planta, utilizando la herramienta informática VISIO® de Microsoft y de acuerdo al Manual de Ingeniería de Diseño PDVSA N° L-TP1.1 Preparación de Diagramas de Proceso.

INVENTARIO DE EQUIPOS EXISTENTES DE LA PLANTA

Se realizó una lista de todos los equipos y componentes existentes de la planta para determinar los faltantes y así garantizar el ensamblaje de la planta dinámica. Se discriminaron los componentes existentes de los nuevos para establecer su estado actual y planificar el mantenimiento adecuado para su empleo posterior.

REVISIÓN DE ESPECIFICACIONES DE OPERACIÓN Y PRUEBAS DE OPERABILIDAD

Se dividió la planta en zonas o bloques de acuerdo a su función y servicio: preparación a la alimentación, reacción, productos y neutralización, partes eléctricas y componentes de instrumentación y control. Bajo este esquema, se organizaron las actividades de revisión de materiales de fabricación, capacidad o rangos de operación

y condiciones de las tuberías, componentes y equipos de la planta. De esta manera se confirmó que cumplen las especificaciones requeridas para operar bajo las condiciones de operación.

Se llevaron a cabo todas las pruebas necesarias para garantizar la operabilidad de las tuberías, componentes y equipos que conforman el sistema dinámico que se desea poner en marcha.

Las actividades realizadas se describen a continuación:

Pruebas hidrostáticas a los reactores

Para garantizar que los equipos sujetos a presión en la planta operan en óptimas condiciones se sometieron a pruebas hidrostáticas, según la norma PDVSA PI-09-04-00 Recipientes a Presión (Fase de Uso / Operación). Esta prueba tuvo por objeto asegurar la hermeticidad y comprobar la integridad mecánica del recipiente. Consistió en presurizar el equipo sin estar en funcionamiento y desenergizado, desconectado en sus partes mecánicas y neumáticas, con un manómetro calibrado conectado al equipo, hasta una presión de prueba que no excedió el 1,5 la presión máxima de trabajo permisible (menor a la presión de diseño), con un fluido incompresible, como el agua, cuyo comportamiento al incremento de la presión no genere riesgos (PSEA de CV, 2011).

Se consideró satisfactoria la prueba si no hubo pérdida de presión en un período de tiempo de ocho horas, y se generaron constancias del protocolo utilizado para la inspección y prueba hidrostática a recipientes sometidos a presión, por parte del Taller Mecánico de PDVSA INTEVEP. Estas pruebas se realizaron a los reactores utilizados en la planta dinámica de lecho fijo, en las instalaciones del taller mecánico dispuestas para ello. La hermeticidad e integridad de los demás equipos se evaluó, empleando el mismo procedimiento, con nitrógeno.

Limpieza y calibrado de todas las válvulas del sistema

Se garantizó la operabilidad de las válvulas usadas que se utilizaron en el montaje de la planta mediante lavado con ultrasonido.

Este proceso de limpieza se caracteriza por producir una intensa agitación mecánica de carácter microscópico. Este método fue seleccionado debido a que se requiere profundidad de lavado, efectuar la limpieza de las superficies de las válvulas sin rayarlas y actuar en cavidades que no tienen salida.

Se realizó con el equipo de ultrasonido *Branson 1510 Ultrasoniccleaner*. Consistió en sumergir las partes de las válvulas hasta cubrirlas totalmente con el solvente utilizado en el laboratorio de H_2S , se ubicaron dentro de la cuba de modo que la suciedad se desprendió por gravedad. Luego de cumplir con un tiempo de entre 10 a 15 minutos, se procedió a retirar las piezas del baño, se enjuagaron con acetona para eliminar el solvente del proceso anterior, por último se secaron por soplado con aire y se volvieron a ensamblar. (CMR, s.f.).

La Figura N° 6 ilustra el equipo utilizado para la limpieza por ultrasonido.



Figura N° 6. Equipo utilizado para la limpieza por Ultrasonido.

El calibrado de las válvulas micrométricas se realizó midiendo el flujo volumétrico de nitrógeno para diferentes aperturas de la válvula (rotuladas en el mando de vernier o pomo de esta última) y se construyeron curvas de calibración graficando el flujo en función de la apertura. Para ello se utilizó el gasómetro o *medidor de volumen de gas serie TG Ritter tipo TG1/4-ER* y un cronómetro (Swagelok, 2001). Se verificó que el mando de vernier estuviera posicionado correctamente, siguiendo las instrucciones de

montaje del conjunto de mando de vernier provistas por los fabricantes antes de realizar las mediciones de flujo (Ver Anexo 1).

En la Figura N° 7 se muestra el gasómetro utilizado.



Figura N° 7. Medidor de Volumen de Gas

Posicionamiento de los termopares del sistema y las válvulas toma muestras.

Se instalaron termopares tipo J en los reactores con el fin de observar los cambios de temperatura. Se alternó con la instalación de válvulas de paso rápido on-off como toma muestras, para caracterizar el desempeño de la columna de reacción.

Chequeo de continuidad de partes eléctricas y monitoreo e instalación de estaciones que Indican y Controlan Temperatura (TIC)

Con la ayuda de un multímetro se verificó la continuidad eléctrica de todos los cables y conexiones de la planta, así como de las mantas de calentamiento utilizadas. Se verificó la operatividad de estas últimas, mediante su conexión a un controlador PID y verificación del aumento de temperatura correspondiente.

La Figura N° 8 muestra el instrumento electrónico utilizado para medir la continuidad:



Fuente: <http://www.zero13wireless.net>

Figura N° 8. Multímetro para verificar continuidad eléctrica

Las estaciones TIC poseen un módulo de control basado en un microprocesador de control PID. En el panel posterior del controlador están etiquetadas las tomas plug-in para el cable de alimentación de la manta de calentamiento y para el termopar tipo J, se verificó que estuvieran conectados correctamente. Los ajustes se realizaron sobre un banco o mesa resistente donde hubo acceso fácil a una toma de corriente. La Figura N° 9 muestra con detalle el panel posterior de las estaciones TIC.



Fuente: <http://www.parrinst.com>

Figura N° 9. Panel posterior de las Estaciones que Controlan e Indican la Temperatura (TIC)

El interruptor de calentamiento es manual y controla la cantidad de energía enviada al sistema de calentamiento. Se mantuvo en la posición baja (I), para permitir que el sistema sólo desarrollara la mitad de la potencia nominal. Esta configuración de

baja es útil cuando se opera el reactor a temperaturas por debajo de 175°C. La alimentación para la manta de calentamiento se suministró a través de un relé sólido controlado por el módulo de control de temperatura de la unidad. La luz en el interruptor del calentador se encendió, indicando que la corriente fluye hacia el sistema de calentamiento.

Se introdujeron los valores de alarma o de temperatura máxima antes de poner en operación las estaciones TIC. El controlador tiene un límite de temperatura que dispara un relé de bloqueo y limita el calentamiento si la temperatura alcanza el valor preestablecido. Su restablecimiento es manual, lo que impide que el sistema de recalentamiento reaccione tan pronto como la temperatura sea inferior al valor límite. La condición de alarma se indica mediante una luz de color rojo en la esquina inferior izquierda. Si la temperatura excede el límite, aparecen las condiciones de alarma del controlador, el bloqueo se dispara, y la manta de calentamiento se apagará.

Se realizó una limpieza de la superficie exterior de los controladores con un paño humedecido con solución de jabón suave. Esta operación se realizó con todos los cables desconectados.

Mantenimiento de todos los equipos de la planta

Se realizó mantenimiento preventivo o correctivo a todas las instalaciones o sistemas de la planta, con el fin de restablecer y conservar sus condiciones operacionales, de acuerdo a la norma PDVSA SI-S-21 Revisión Pre-arranque (2007), la cual aplica para toda unidad de procesos que haya estado fuera de servicio por un tiempo prolongado, y tenga potencial de afectar la seguridad del proceso, la salud del personal y el ambiente.

Se llevó a cabo la limpieza de todos los equipos con solventes, se repusieron los insumos necesarios para su operación y se cambiaron los sellos metálicos o plásticos y las conexiones defectuosas.

Se verificó la continuidad de las líneas y la hermeticidad de todos los equipos y componentes de la planta. Para ello se pasó una corriente de nitrógeno a través de los mismos, y se mantuvo la presión en un valor 10% mayor al de operación de la planta

por un tiempo prolongado. Estas pruebas de fugas se consideraron satisfactorias si la presión total disminuyó en menos de 5% en un lapso de ocho horas (Práctica recomendada) (Vargas, 2002).

Se reemplazó el aislamiento térmico en las zonas que así lo ameritaron, mediante el revestimiento de las mantas de calentamiento con capas de fibra de vidrio alternadas con dos capas de *papel de aluminio profesional – 2 para usos institucionales*. Con esta medida se evitaron las pérdidas de calor.

SEGURIDAD Y ALIVIO

Se realizó un análisis de seguridad y la instalación de una válvula de alivio, según criterios de descarga a la atmósfera contemplados en las normas: PDVSA MDP-08-SA-03 Dispositivos de Alivio de Presión, MDP-08-SA-05 Instalación de Válvulas de Alivio de Presión y MDP-08-SD-01 Sistemas de Disposición.

Se realizó un protocolo de manejo de la planta, el cual comprende: Lista de verificación y diagrama flujo de proceso definitivo, indicando las posiciones iniciales de los instrumentos de la planta, prueba de fugas, medición de la concentración de H₂S con los tubos colorimétricos y toma de muestras en recipientes.

MONTAJE DE LA PLANTA

El montaje de la planta dinámica de lecho fijo se realizó en su totalidad en las instalaciones del Laboratorio de Corrosión y H₂S de PDVSA INTEVEP. Se utilizó una rejilla metálica como soporte para dar elevación a todos los componentes de la planta. Se trabajó y operó bajo una campana con dimensiones adecuadas y con detectores de H₂S ubicados lateralmente. Se contó con un sistema central de extracción y de inyección de aire como respaldo del sistema individual de dicha campana de extracción de gases.

PRUEBA DE OPERACIÓN

Para las pruebas de arranque de la planta dinámica de lecho fijo, se escogió un sorbente sólido comercial cuya caracterización físico-química es conocida.

Se fijó la composición de la mezcla de alimentación (cilindro de gas) y el balance de masa en la planta de acuerdo a la disponibilidad de reactivos y tiempo de uso del laboratorio de H₂S. Se determinó la cantidad y ubicación del lecho de sorbente y del lecho cerámico dentro del reactor. Se preparó la solución neutralizadora de gases ácidos.

La planta se puso en funcionamiento con un sorbente comercial, se realizó una prueba de operación haciendo pasar una mezcla sintética de gas (N₂/H₂S) de composición inicial conocida, previamente humedecido, a través de un lecho que contenía el sorbente sólido. Cada cierto tiempo se midió la composición a la salida del proceso, hasta observar que se igualó a la composición de entrada. Se llevó un registro del flujo de salida al reactor para mantener la composición de alimentación.

Para medir la composición se utilizó tubos colorimétricos, empleados con frecuencia en la detección de H₂S en el aire o en áreas industriales, que se colocan en el extremo de una bomba manual de muestreo de gases.

El principio analítico de estos tubos se basa en la reacción del H₂S con sulfato de cobre, el cual forma sulfuro de cobre, que presenta una coloración marrón:



También se usó otros que contienen como agente activo acetato de plomo, el cual reacciona con el H₂S formando sulfuro de plomo y ácido acético. La reacción es como sigue:



El reactivo del tubo utiliza plomo tóxico. Cuando se dispuso de los tubos, independientemente de haber sido utilizados o no, se siguieron las normas y regulaciones de la administración local.

Procedimiento de medición:

- a) Se rompieron los extremos de un tubo detector nuevo, utilizando el dispositivo apropiado en la bomba.
- b) Se insertó el tubo en la toma de entrada de la bomba, con la flecha del tubo apuntando hacia la bomba.

- c) Se verificó que la empuñadura de la bomba se encuentre en el punto de reposo, lo cual implica que el eje no se ve.
- d) Se desplazó la empuñadura completamente hacia fuera, hasta que se bloqueó en una embolada de la bomba (100 ml). Se esperó y se verificó la finalización del muestreo.
- e) Se leyó el nivel de concentración en el punto donde el reactivo manchado se unió con el reactivo sin manchar.
- f) Se multiplicó las lecturas por los factores de corrección de emboladas de bomba y presión atmosférica, respectivamente.

Corrección para temperatura, humedad, y presión:

No se requiere corrección por temperatura y humedad.

Para corregir la presión, se utilizó la ecuación (7):

$$\frac{\text{Lectura del tubo (ppm)} \times 1013 \text{ (hPa)}}{\text{Presión Atmosférica (hPa)}} \quad (7)$$

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO (DFP) PRELIMINAR DE LA PLANTA.

Utilizando la herramienta informática VISIO[®], se plasmaron en un diagrama todas las fases necesarias para el montaje de una planta dinámica de lecho fijo a escala laboratorio, que permita la captura de compuestos azufrados en corrientes de Gas Natural.

Las heurísticas utilizadas para la construcción del DFP se mencionan a continuación:

- a) En la planta escala Laboratorio, se trabaja con mezclas sintéticas de gases compuestas de N_2 y H_2S , los cuales entran al sistema de forma separada, razón por la cual, es necesario contar con válvulas micrométricas reguladoras de flujo y un mezclador de gases provisto de perlitas cerámicas para promover la homogenización dentro del equipo.
- b) Para regular el flujo y preparar la mezcla de gas sintético de alimentación al sistema, se requieren válvulas micrométricas, y ubicar válvulas back pressure y válvulas on – off para proteger estos dispositivos tan delicados de flujos salvajes. También se consideró necesario contar con un bypass en el saturador para labores de mantenimiento.
- c) La planta requiere un saturador y un separador gas – líquido para preparar el gas antes de su depuración. Se requiere mantener una temperatura constante entre ambos dispositivos, para disminuir la presencia de agua líquida en el separador. En algunos casos, para obtener una eficiencia óptima del sorbente, es necesario saturar el gas con agua antes de su ingreso al sistema; pero su exceso en estado líquido debe ser removido, ya que podría generar daños por canalización en el lecho de reactivo.

- d) El montaje debe disponer de un reactor o un tren de reactores como equipo principal de la planta. Este consta de una columna empacada con un lecho fijo del secuestrante sólido de H_2S a evaluar. Para garantizar el contacto gas – sólido, el gas fluye por la columna de tope a fondo.
- e) Los productos de reacción constan de sulfuros metálicos y agua, la cual se acumula en el fondo del recipiente. Se requiere una purga en el reactor del montaje para drenar el exceso de líquido.
- f) El montaje debe disponer de un bypass que permita la desinstalación del reactor para el vaciado del sólido gastado y su posterior reemplazo. Esto responde al hecho de que el proceso es continuo, por lo tanto, a medida que pasa el gas, el secuestrante sólido va reaccionando hasta que pierde su efectividad, y debe ser reemplazado por material fresco cuando se encuentre agotado.
- g) Para mantener la presión en el sistema aguas arriba, se debe contar con válvulas back pressure. Adicionalmente se proponen válvulas de paso rápido que permitan dividir la planta en secciones y facilitar las pruebas de fugas necesarias para poner en operación la planta.
- h) Para medir la concentración de soluto a la salida del proceso, se requiere un dispositivo para el muestreo de los gases. Para verificar el balance de masa y el porcentaje de saturación de la corriente de entrada, se ubicó otro dispositivo de muestreo de gases antes de la válvula de entrada al reactor.

La Figura N° 10 presenta el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) preliminar realizado a partir de toda la información señalada.

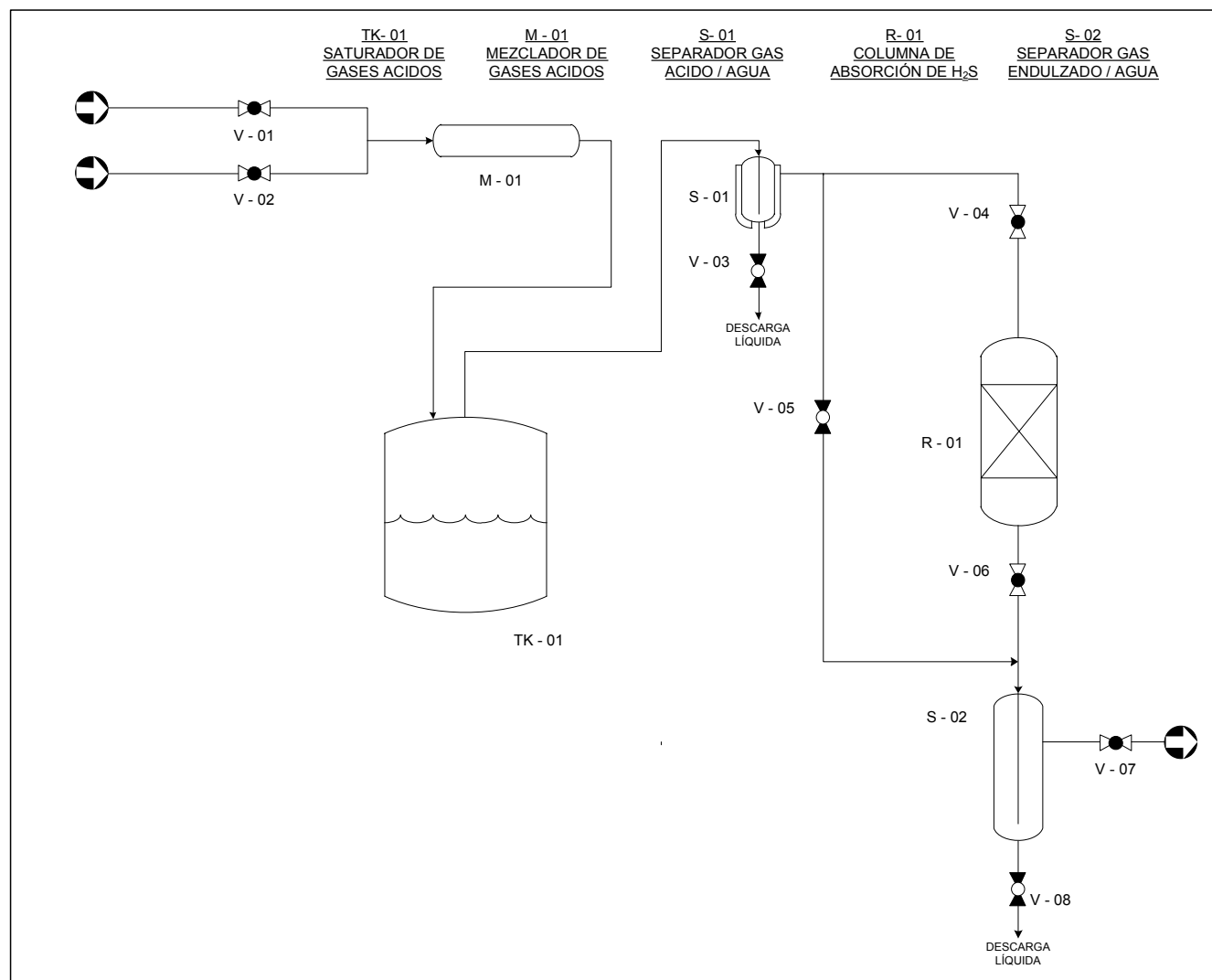


Figura N° 10. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) Preliminar de la planta

INVENTARIO DE EQUIPOS EXISTENTES DE LA PLANTA

Se realizó una lista de todos los equipos y componentes disponibles para el montaje de la planta:

- a) 1 Mezclador
- b) 1 Saturador
- c) 2 reactores
- d) 1 Separador
- e) 1 Neutralizador
- f) 5 estaciones TIC
- g) 2 Mantas de Calentamiento
- h) 2 Manómetros con capacidad de hasta 3000 Psi
- i) 3 Manómetros con capacidad de hasta 2000 Psi
- j) 1 toma para muestras con su respectivo cilindro toma muestras
- k) 3 válvulas reguladora de presión (back pressure)
- l) 2 válvulas de retención (check)
- m) 9 válvula de paso rápido (ON – OFF)
- n) 2 válvulas reguladoras de flujo
- o) Perlas de cerámica

En la Figura N° 11 se presenta el Diagrama de Flujo de Proceso con la Instrumentación propuesta, que obedece a las necesidades de la planta, y la ubicación de todas las válvulas que se consideró necesarias para operarla. También se identificaron los equipos y componentes de acuerdo al Manual de Ingeniería de Diseño PDVSA N° L-TP1.1 Preparación de Diagramas de Proceso.

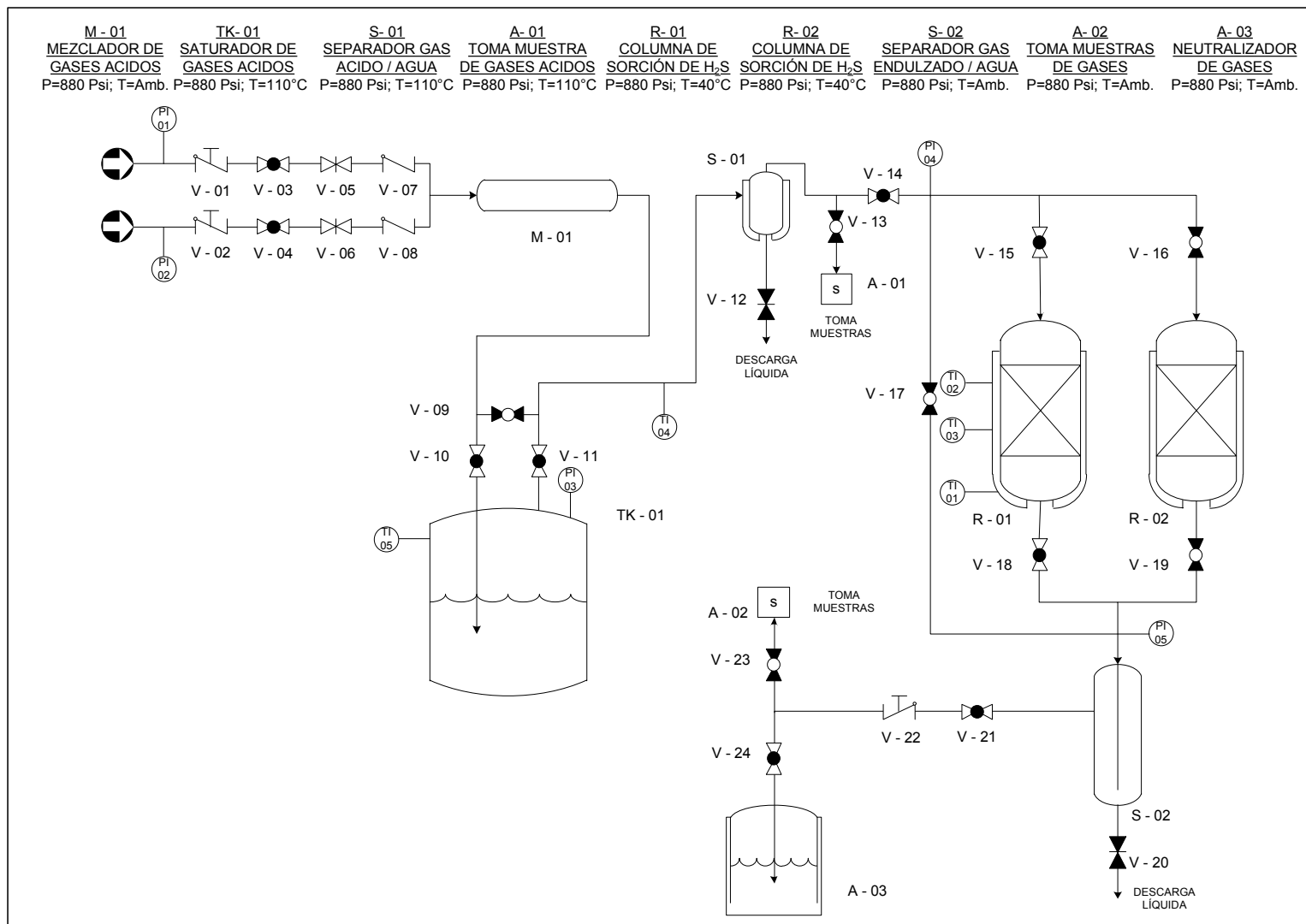


Figura N° 11. Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) con la ubicación de los Componentes e Instrumentación de la Planta

REVISIÓN DE ESPECIFICACIONES DE OPERACIÓN Y PRUEBAS DE OPERABILIDAD

Se dividió la planta en zonas o bloques de acuerdo a su función y servicio:

- a) *Preparación a la Alimentación*: A este bloque pertenecen todos los equipos que acondicionan la materia prima antes entrar al proceso: Mezclador M-01, Saturador TK-01, Separador S-01.
- b) *Reacción*: Esta zona es el núcleo de la planta, aquí ocurre la reacción y posterior captura de los compuestos de azufre. Está integrada por los Reactores R-01 y R-02.
- c) *Productos y Neutralización*: En el Separador (S-02) se aíslan los productos secundarios de la reacción del gas libre de contaminante. Como luego de un período de tiempo hay presencia de H_2S en la salida del proceso es necesario utilizar un neutralizador (A-02) para su adecuada disposición.
- d) *Partes eléctricas y Componentes de Instrumentación y Control*: Este bloque está compuesto por 5 estaciones que Controlan e Indican Temperatura (TIC): TI-01, TI-02, TI-03, TI-04 y TI-05; y 5 termopares tipo J de diferentes tamaños.

Se llevaron a cabo todas las pruebas necesarias para garantizar la operabilidad de las tuberías, componentes y equipos que conforman el sistema dinámico que se desea poner en marcha.

Las actividades realizadas fueron las siguientes:

Pruebas hidrostáticas a los reactores

Los recipientes dispuestos para ser utilizados en la planta como reactores son contruidos en PDVSA INTEVEP y generalmente se utilizan como celdas de desplazamiento para la caracterización de yacimientos de crudo.

Estos consisten en un cilindro y dos tapas, de acero inoxidable y con un orificio por donde circula el fluido. Están provistos de mallas de acero que contienen el empaque, impidiendo que los sólidos se muevan (Hau, 1998).

Los 2 reactores del montaje fueron denominados R-01 y R-02 y se sometieron a pruebas hidrostáticas, ya que su uso y operación fue a altas presiones y estuvieron fuera de servicio por tiempo prolongado.

Esta operación se llevó a cabo según la norma PDVSA PI-09-04-00 Recipientes a Presión (Fase de Uso / Operación) en las instalaciones de taller mecánico de PDVSA INTEVEP.

Los dispositivos se presurizaron para las pruebas a 2200 PSI, esto representa 1.2 veces su presión de trabajo (1800 PSI).

El reactor R-01 tenía visiblemente dañado el sello de cobre de una de las tapas y una unión soldada en los orificios toma muestras del cuerpo, por lo cual debieron ser reemplazados. Luego de esto se dio inicio a la prueba y se prolongó por ocho horas. Se consideró satisfactoria ya que no hubo disminución de la presión en este período de tiempo.

La Figura N° 12 muestra el protocolo de inspección y prueba hidrostática realizado al reactor R-01.

PDVSA
INTEVEP

**GERENCIA DE MANTENIMIENTO Y SERVICIOS
TALLER MECANICO
PROTOCOLO DE INSPECCION Y PRUEBA HIDROSTATICA
A RECIPIENTES SOMETIDOS A PRESION**

CODIGO DE IDENTIFICACION DEL EQUIPO: <u>REACTOR PLANTA MINI PALS 01</u>					
GERENCIA CUSTODIO DEL EQUIPO:					
TIPO DE RECIPIENTE: CELDA ☐ TOMAMUESTRAS ☐ REACTOR ☒ RECIPIENTE ☐ OTROS ☐					
INSPECCION VISUAL:					
DEFORMACIONES: NO ☐ SI ☐ INDIQUE:					
ROTURAS: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
GRIETAS: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
POROS: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
CORROSION: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
PRUEBAS					
TEMPERATURA DE TRABAJO	°C	PRESION DE TRABAJO	PSI	PRESION DE PRUEBA	PSI
			<u>1800</u>		<u>2200</u>
COMENTARIOS: <u>SE SUSTITUYO CONEXION SOLDADA. Y SE FABRICO SCILLO DE COBRE PARA EL REACTOR, POSTERIORMENTE SE PRESURIZO A 2200 PSI SIN QUE SE NOTARA CAIDA ALGUNA DE PRESION SE DESPRESURIZO 8 HORAS MAS TARDE</u>					
FECHA PRUEBA <u>4 / 02 / 2011</u>			FECHA PROXIMA PRUEBA <u>1 / 1</u>		
FRECUENCIA MANTENIMIENTO: SEMESTRAL ☐ ANUAL ☐ BIANUAL ☐ OTRA ☐					
INSPECTOR PRUEBA		NOMBRE		FIRMA	
		<u>NARCISO NAVAS</u>		<u>[Firma]</u>	
RECIBIDO POR:		NOMBRE		FIRMA	
		<u>PATRICIA ARTEAGA</u>			

Figura N° 12. Prueba Hidrostática Reactor R-01

Al reactor R-02 se le sustituyó una conexión de rosca NPT de ¼ de pulgada, que es utilizada como toma muestras. Posterior a esto se comenzó la prueba que se prolongó por 10 horas. Ésta también se consideró satisfactoria ya que no hubo disminución de la presión durante la misma. La Figura N°13 contiene el protocolo de inspección y prueba hidrostática del reactor R-02:



GERENCIA DE MANTENIMIENTO Y SERVICIOS
TALLER MECANICO
PROTOCOLO DE INSPECCION Y PRUEBA HIDROSTATICA
A RECIPIENTES SOMETIDOS A PRESION

CODIGO DE IDENTIFICACION DEL EQUIPO: REACTOR PLANTA MINI PALS 02					
GERENCIA CUSTODIO DEL EQUIPO:					
TIPO DE RECIPIENTE: CELDA ☐ TOMAMUESTRAS ☐ REACTOR ☒ RECIPIENTE ☐ OTROS ☐					
INSPECCION VISUAL:					
DEFORMACIONES: NO ☒ SI ☐ INDIQUE:					
ROTURAS: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
GRIETAS: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
POROS: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
CORROSION: NO ☒ SI ☐ INDIQUE					
PRUEBAS					
TEMPERATURA DE TRABAJO	°C	PRESION DE TRABAJO	PSI	PRESION DE PRUEBA	PSI
			1800		2200
COMENTARIOS: SE SUSTITUYO CONEXION ROSCA 1/4 NPT. LUEGO SE PRESURIZO A 2200 PSI DURANTE 10 HORAS, SI QUE SE NOTARA CAIDA DE PRESION					
FECHA PRUEBA 21/04/2011			FECHA PROXIMA PRUEBA 1/1		
FRECUENCIA MANTENIMIENTO: SEMESTRAL ☒ ANUAL ☐ BIANUAL ☐ OTRA ☐					
INSPECTOR PRUEBA		NOMBRE		FIRMA	
		NARCISO NAVAS			
RECIBIDO POR:		NOMBRE		FIRMA	
		PATRICIA ARTEAGA			

Figura N° 13. Prueba Hidrostática Reactor R-02

Lavado y Calibrado de las válvulas del sistema

Se realizó el mantenimiento de las válvulas existentes mediante inspección visual, en busca de grietas o signos evidentes de corrosión, y se lavaron con un solvente y ultrasonido.

El calibrado de las válvulas micrométricas se realizó midiendo el flujo volumétrico de nitrógeno para diferentes aperturas de la válvula. Se construyeron curvas de calibración graficando flujo en función de la apertura.

Estas gráficas se construyeron dentro del rango de operación del gasómetro o *medidor de volumen de gas serie TG Ritter tipo TG1/4-ER*. Este, requiere un caudal mínimo de 2 L/h y su flujo máximo es de 400 L/h; siendo el flujo estándar de 100 L/h en donde adquiere una exactitud mejor que el 0,2%.

Se calibraron las válvulas Back Pressure a 800 psi de modo que se mantuviera en ese valor la presión del sistema durante las calibraciones de las válvulas micrométricas.

El porcentaje de apertura se calculó a partir de las 10 vueltas que puede girar la válvula micrométrica, rotuladas en el vástago de la válvula, y las 25 divisiones que tiene el vernier del pomo de la válvula. Cada vuelta representa el 10% de apertura y cada división del pomo 0,4% de apertura.

La calibración consistió en medir el volumen desplazado (gasómetro) por unidad de tiempo (cronómetro) para cada apertura de la válvula.

La Figura N° 14 presenta la gráfica de calibración de la válvula micrométrica V-05:

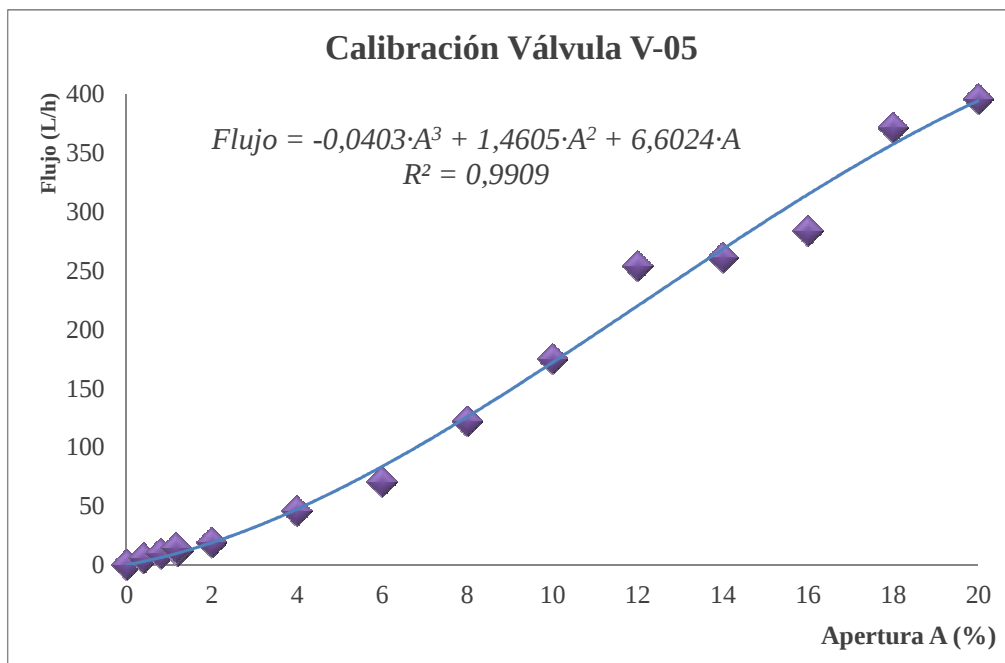


Figura N° 14. Curva de Calibración Válvula V-05

En la Figura N° 14 se observa que el flujo aumenta a medida que aumenta el porcentaje de apertura de la válvula V-05. Los datos fueron ajustados a un polinomio de orden 3 para tener una ecuación que describa el desempeño de la válvula y así poder conocer el flujo a diferentes aperturas dentro del rango de graficación.

La Figura N° 16 presenta la gráfica de calibración de la válvula micrométrica V-06.

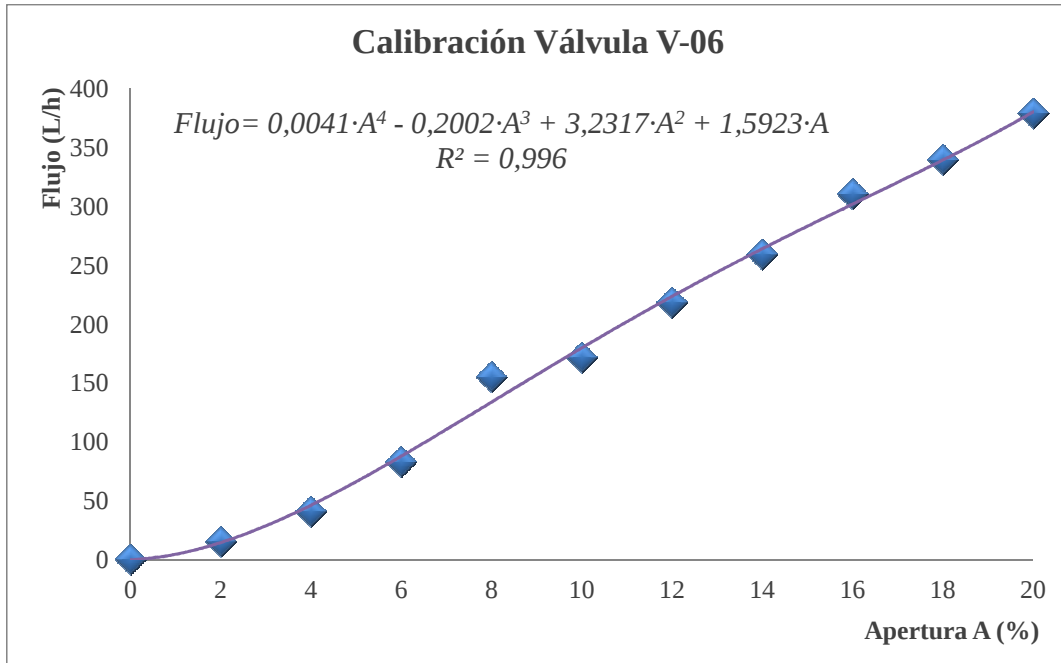


Figura N° 15. Curva de Calibración Válvula V-06

Al igual que en la Figura N° 14, el flujo aumenta a medida que aumenta el porcentaje de apertura de la válvula V-06. Los resultados obtenidos fueron ajustados a un polinomio de grado 4. Las válvulas V-05 y V-06 tienen desempeños similares ya que en el mismo rango de porcentaje de apertura (de 0 a 20%) alcanzan valores de flujo muy parecidos: hasta 395,60 L/h para la válvula V-05 y hasta 378,95 L/h para la válvula V-06.

La Figura N° 16 muestra la disposición final de las válvulas micrométricas en la planta. Están instaladas dos válvulas de paso rápido (V-03 y V-04) antes de las micrométricas (V-05 y V-06), después están las válvulas check o de retención para que el flujo de gas no se devuelva (V-07 y V-08).

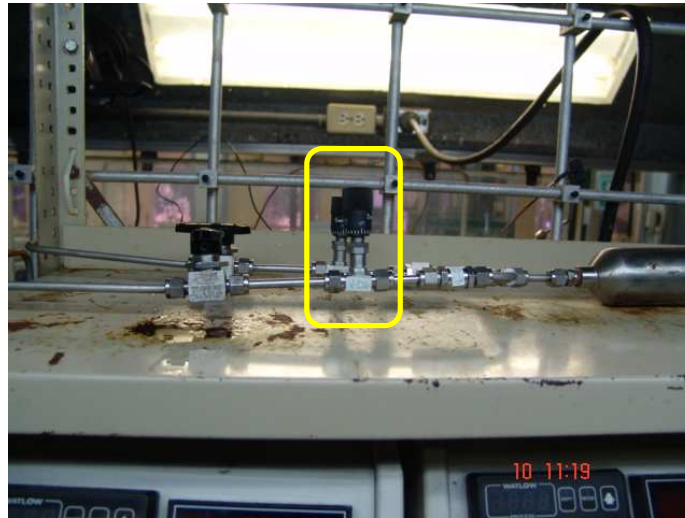


Figura N° 16. Válvulas Micrométricas V-05 y V-06

Posicionamiento de los termopares del sistema y las válvulas tomamuestras.

Se instalaron 2 termopares tipo J, de 6 pulgadas de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro en el reactor, con el fin de observar los cambios de temperatura en el lecho de sorbente sólido, esto se alternó con la instalación de 2 válvulas de paso rápido on-off, de 1/8 de pulgada, como toma muestras para caracterizar el desempeño de la columna de reacción. Se instaló un termopar tipo J de 12 pulgadas de longitud para la manta de calentamiento del reactor. La Figura N° 17 contiene en detalle la configuración establecida.

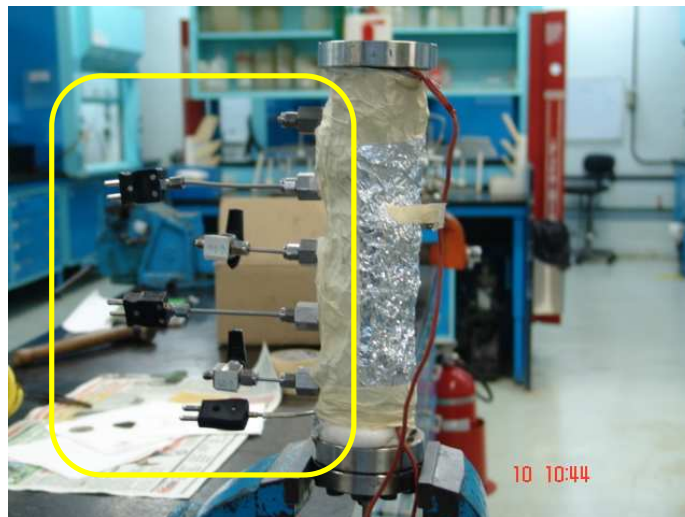


Figura N° 17. Disposición de los Termopares y Válvulas tomamuestras en el reactor

El reactor está aislado térmicamente, con la intención de estimar el punto de ruptura mediante la temperatura. Si un vapor se está sorbiendo adiabáticamente, la evolución del calor de sorción produce una onda de temperatura que fluye a través del lecho de sorbente en forma similar a la onda de sorción; la elevación de la temperatura del lecho en la salida del fluido puede utilizarse algunas veces como un indicador aproximado del punto de ruptura (Treybal, 1988).

En la zona inferior de la figura se observa el termopar que censa la temperatura de la manta de calentamiento. Una de las tomas para muestreo está sellada (zona superior de la foto), esto porque para el momento del ensamblaje del reactor y todas sus partes una de las válvulas comenzó a presentar fallas y tuvo que ser desincorporada del montaje sin tener reemplazo.

Chequeo de continuidad de partes eléctricas y monitoreo e instalación de estaciones que Indican y Controlan Temperatura (TIC)

Se verificó la continuidad eléctrica de todos los cables y conexiones de la planta. Las mantas de calentamiento y termopares se conectaron a controladores PID (estaciones TIC) en el panel posterior en las tomas plug-in identificadas tanto para el cable de alimentación de la manta de calentamiento como para el termopar tipo J. Los ajustes se realizaron sobre un mesón donde hubo acceso fácil a una toma de corriente.

Se introdujeron los valores de alarma o de temperatura máxima antes de poner en operación las estaciones.

En la Figura N° 18 se muestran los termopares del reactor conectados a las estaciones TIC

En la zona superior del reactor está ubicado el termopar que censa la temperatura de la manta de calentamiento, este está asociado a la estación TIC TI-01. Le siguen los termopares que miden la temperatura dentro del lecho los cuales están asociados a las estaciones TIC-02 y TI-03.



Figura N° 18. Termopares del Reactor conectados a las Estaciones TIC

La Figura N° 19 expone la estación TIC TI-01, en el momento de ser evaluada satisfactoriamente. Nótese que tiene como valor de alarma o de temperatura máxima 45 °C. Este es un poco más alto que el utilizado para evaluar las estaciones TIC asociadas a los termopares instalados dentro del lecho.



Figura N° 19. Prueba de continuidad y desempeño de la estación TIC TI-01

La Figura N° 20 contiene la prueba de continuidad y desempeño de la estación TIC TI-02, la cual indica la temperatura en la zona superior del lecho de reacción. Esta opera de manera exitosa con un límite máximo de 40 °C.



Figura N° 20. Prueba de continuidad y desempeño de la estación TIC TI-02

En la Figura N° 21 se muestra la conexión del termopar de la tubería aislada entre el saturador y el separador S-01 a la estación TIC TI-04.

Aquí debe mantenerse la temperatura del saturador para disminuir la presencia de agua en estado líquido en el separador.



Figura N° 21. Termopar instalado en la tubería, aislada térmicamente, entre el saturador y el separador S-01.

En la Figura N° 22 está plasmada la prueba de continuidad y desempeño exitoso de la estación TIC TI-05 encargada de suministrar y controlar el calor hacia el saturador.



Figura N° 22. Prueba de continuidad y desempeño de la estación TIC TI-05

Mantenimiento de todos los equipos de la planta

El H_2S se destaca por ser altamente tóxico y generar serias fallas a corto plazo por corrosión. Para un manejo adecuado, seguro y responsable de esta sustancia es necesario utilizar dispositivos de acero inoxidable, específicamente de acero 316L. Todos los equipos, tuberías y dispositivos como válvulas y conectores expuestos a sulfuro de hidrógeno en el laboratorio de H_2S y corrosión de PDVSA INTEVEP son de este material.

Los reactores de la planta tienen en las tapas un sello de cobre para disminuir la posibilidad de fuga, ya que es fácil de deformar. Por otra parte el neutralizador es un contenedor de plástico grueso y resistente contentivo de la solución neutralizadora.

El acero inoxidable 316L es resistente a la corrosión intercrystalina hasta 300 °C bajo condiciones de operación continua. Con la adición de molibdeno se le confiere una alta resistencia a ácidos no oxidantes y corrosión por picadura, en virtud de que la capa pasiva formada es mucho más resistente. Este acero es usualmente utilizado en la industria química y farmacéutica. Ideal para ser usado en piezas y elementos expuestos a la corrosión localizada originada por el ácido sulfuroso (H_2SO_3), baños

de pintura con ácido sulfúrico (H_2SO_4), baños clorados, etc. (ThyssenKrupp Aceros y Servicios S. A., s. f.)

Se realizó mantenimiento preventivo o correctivo a todas las instalaciones o sistemas de la planta, de acuerdo a la norma PDVSA SI-S-21 Revisión Pre-arranque (2007).

Preparación de la Alimentación

- a) *Mezclador M-01*: Se realizó el soplado de este contenedor con aire, luego se lavó con agua y jabón, finalmente se lavó con acetona y se secó con aire. Se repusieron las perlititas inertes que mezclan y homogenizan los fluidos. Se reemplazaron sus conexiones externas puesto que se encontraban defectuosas.

La Figura N° 23 muestra las condiciones iniciales del mezclador. Se evidencia que el equipo estaba desconectado, fuera de servicio y carecía de mantenimiento.



Figura N° 23. Mezclador antes del ensamblaje de la planta



Figura N° 24. Mezclador M-01 instalado en la planta

La Figura N° 24 muestra las condiciones finales del mezclador. Se destaca el cambio de aspecto del equipo, la reposición de sus conexiones y su inserción en el montaje.

- b) *Saturador TK-01*: Se realizó el soplado del interior de este contenedor con aire, luego se lavó con solvente, luego con agua y jabón, finalmente con acetona y se secó con aire. Se reemplazó el sello o arandela de plástico situado en la tapa atornillada del equipo. Se cepillaron y limpiaron los pernos de la tapa, también se les colocó grasa anticorrosiva. Este dispositivo tiene 12,5 cm de diámetro y 15,5 cm de altura, se repuso el agua hasta 13 cm de altura para asegurar que la tubería

de entrada del gas, que se prolonga al interior del equipo, este sumergida en el agua y promover la saturación de la mezcla gaseosa.

La Figura N° 25 muestra el interior del saturador y los pernos de la tapa, contiene los implementos necesarios para quitar la tapa del saturador. La cantidad de pernos evidencia que el equipo está diseñado para soportar altas presiones. Estos últimos se encuentran bastante corroídos en zona superior, esto sucede porque se humedecen cada vez que se realiza una prueba de fugas.



Figura N° 25. Interior del Saturador TK-01

La Figura N° 26 contiene la tapa del saturador. Nótese la prolongación de la tubería de entrada del gas. También muestra el manómetro PI-03, y las válvulas de paso rápido V-10 y V-11.

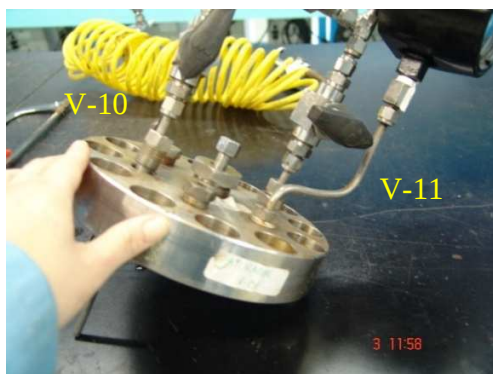


Figura N° 26. Tapa del Saturador TK-01



Figura N° 27. Sello de la tapa del Saturador TK-01

En el fondo de la Figura N° 26 se observa la pistola de aire usada para la limpieza de todas las partes de la planta. En la Figura N° 27 se muestra el repuesto del sello de la tapa del saturador.

- c) *Separador S-01*: Se realizó el soplado de este contenedor con aire, luego se lavó con agua y jabón, finalmente se lavó con acetona y se secó nuevamente con aire. Como este dispositivo debe mantener la temperatura, conferida al gas en el saturador, se cubrió con la manta de calentamiento de la tubería entre el saturador y este equipo. Se aisló térmicamente mediante el revestimiento de la manta de calentamiento con una capa de fibra de vidrio alternada con dos capas de papel de aluminio de uso profesional.

La Figura N° 28 muestra al Separador S-01 ya aislado e instalado en el circuito dinámico. Nótese que la purga de este equipo se realiza con la válvula reguladora V-12. También aparecen en la figura las válvulas V-13 y V-14.



Figura N° 28. Separador S-01

Productos y Neutralización

- d) *Separador S-02*: Se realizó el soplado de este contenedor con aire, luego se lavó con agua y jabón, finalmente se lavó con acetona y se secó nuevamente con aire. La Figura N° 29 contiene al separador S-02 que está ubicado debajo de los reactores R-01 y R-02.



Figura N° 29. Separador S-02

- e) *Neutralizador A-02*: Se realizó el lavado de este dispositivo plástico con agua y jabón, luego se secó por soplado con aire. Se prepararon 18,95 litros de solución neutralizadora de hidróxido de sodio (NaOH) al 10 % p/p. Para ello se mezclaron 18 litros de agua con 2 Kg de NaOH (Ver Apéndice A). Se conectó una tubería plástica al neutralizador que llega hasta la boca de descarga de la campana por donde salen los gases neutralizados y son descargados a la atmósfera de forma adecuada. En la Figura N° 30 se expone el neutralizador que está ubicado detrás de la rejilla de soporte de la planta.

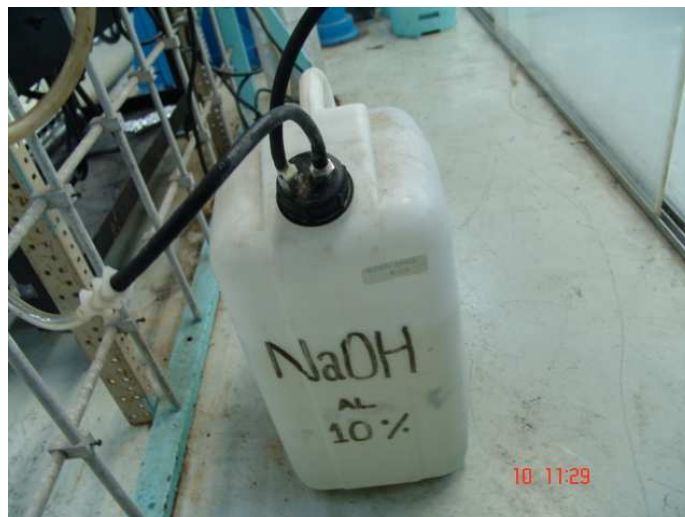


Figura N° 30. Neutralizador A-03

Sistema de Tuberías

Para la instalación de casi todos los dispositivos y equipos de la planta fue necesario instalar nuevos tramos de tuberías de acero inoxidable de diámetro $\frac{1}{4}$ de pulgada. Tal es el caso de: las válvulas micrométricas, válvulas check, el separador S-01, toma muestras A-01 y el reactor R-02. Antes de realizar el posicionamiento final de estos conductos se soplaron con aire para garantizar su continuidad y eliminar cualquier obstrucción.

Se repuso el aislamiento térmico, con una capa de fibra de vidrio alternada con dos capas de papel de aluminio, del tramo de tubería que sale del Saturador TK-01 y el separador S-01. Se revistió la manta de calentamiento que arroja el tramo de tubería antes indicado y al separador S-01.

La Figura N° 31 muestra las condiciones de la tubería aislada después del saturador.

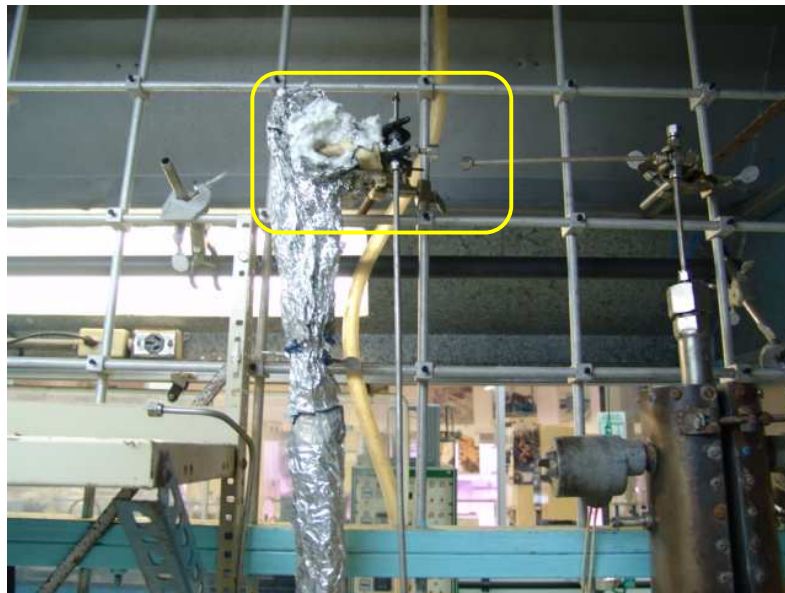


Figura N° 31. Tubería aislada después del Saturador TK-01, antes del montaje de la Planta

En la figura se nota que la tubería en cuestión está desconectada y fuera de servicio. Se cambió el aislamiento de la tubería ya que en la conexión superior está dañado el aislamiento y expone al ambiente a la manta de calentamiento, la cual debe mantener la temperatura del gas conferida por el saturador.

Otra razón para cambiar el revestimiento reside en la necesidad de reposicionar la cinta de calentamiento, de modo que también arropara al Separador S-01 que requiere

mantener temperatura antes de entrar al Reactor. El resultado final de esta operación se muestra en la Figura N° 28.

SEGURIDAD Y ALIVIO

Dada las características de la planta, se tomaron en cuenta ciertos criterios con el propósito de operar con seguridad y disponer adecuadamente de los materiales y sustancias que en ella se manejan.

Alivio de Presión

Los procesos de remoción de H_2S del Gas Natural generalmente ocurren a presiones elevadas o por encima de la presión atmosférica, por lo cual la planta para el estudio de la capacidad de sorción de secuestrantes utilizados en estos procesos debe contar con un sistema que permita aliviar cualquier sobrepresión que ponga en riesgo la integridad de las personas, el ambiente y los equipos involucrados.

Se escogió una válvula de alivio de seguridad Swagelok para alta presión, perteneciente a la serie R, tipo convencional cargada por resorte por ser uno de los dispositivos más usados en refinerías y plantas químicas. Según la Norma PDVSA MDP-08-SA-03 Dispositivos de Alivio de Presión, el resorte es usualmente externo y empotrado en un bonete para su protección contra el clima. La cámara del bonete se ventea a través de un pasaje interno a la salida de la válvula. Las válvulas de alivio de presión para servicio de vapor son específicamente diseñadas para una acción de disparo. Eso significa que se mueven a la posición totalmente abierta si ocurre una ligera sobrepresión, la válvula permanece totalmente abierta a medida que la presión aumenta al máximo permitido, y a esa condición descarga su flujo de diseño.

La válvula de alivio de presión de la planta se posicionó sobre la entrada del reactor R-01 de acuerdo a los criterios de localización de válvulas de seguridad de la norma PDVSA MDP-08-SA-05 Instalación de Válvulas de Alivio de Presión, detallados a continuación:

- a) Normalmente debería instalarse una válvula de alivio de presión muy cerca del equipo a proteger. Cuando se trata de recipientes, la válvula de alivio de presión

debería ser instalada directamente sobre el recipiente. Sin embargo, si los códigos locales no lo prohíben, está permitido montar la válvula de alivio de presión sobre la tubería de proceso conectada al recipiente, con tal que la vía de alivio desde el recipiente a la válvula de alivio de presión esté libre de obstrucciones. Sobre la misma base también está permitido proteger uno o más recipientes que estén conectados por tuberías por una sola válvula de alivio de presión.

- b) Adicionalmente, las válvulas de alivio de presión deberían ser instaladas corriente abajo de estaciones reductoras de presión, placas de orificio y tomas para medición.

Con respecto a la posición de la válvula se cumplió el siguiente criterio:

- c) Las válvulas de alivio de presión deberían ser instaladas en posición vertical. La instalación de válvulas de alivio de presión, en posiciones diferentes a la vertical afecta su operación y debería ser consultado con el fabricante.

Se instaló la válvula con un muelle (resorte) C que puede operar en un rango de presiones de 750 a 1500 psig y es de color púrpura. Se realizó la calibración de la válvula de alivio de presión para que descargue a 1000 psi. Para ello se manipuló, desde el exterior, el tapón que permite el ajuste del muelle para obtener la presión de disparo deseada.

Si se requiere operar la planta a otra presión, diferente al rango descrito con anterioridad, es necesario cambiar el muelle. La Figura N°32 muestra los diferentes indicadores de muelles de válvulas de alivio de presión para obtener la presión de disparo deseada.

La planta cuenta con otro reactor de plexiglás, el cual debe operar por debajo de 100 psig de presión, para utilizarlo se debe cambiar el muelle instalado por uno de color azul y volver a regular la válvula de alivio de presión a un valor de presión por debajo del límite requerido.

Rango de presión de disparo, bar (psig)	Indicador de muelle	Color de muelle
Conjunto de muelle serie R3A: Referencia básica 177-R3A-K1-		
3,4 a 24,1 (50 a 350)	A	Azul
24,1 a 51,7 (350 a 750)	B	Amarillo
51,7 a 103 (750 a 1500)	C	Púrpura
103 a 155 (1500 a 2250)	D	Naranja
155 a 206 (2250 a 3000)	E	Marrón
206 a 275 (3000 a 4000)	F	Blanco
275 a 344 (4000 a 5000)	G	Rojo
344 a 413 (5000 a 6000)	H	Verde
Conjunto de muelle serie R4: Referencia básica 177-19K-R4-		
3,4 a 24,1 (50 a 350)	A	Azul
24,1 a 51,7 (350 a 750)	B	Amarillo
51,7 a 103 (750 a 1500)	C	Púrpura

Figura N° 32. Indicadores de Muelles de Válvulas de Alivio de Presión.

La Figura N° 33 muestra la posición final de la válvula de alivio de presión instalada en la planta.



Figura N° 33. Posición de la válvula de alivio de presión.

La válvula de alivio está instalada luego del manómetro PI-04, justo encima del reactor R-01. Es importante destacar la orientación de la válvula hacia la boca de descarga de la campana, también se muestra la tubería que descarga gas neutralizado por el mismo orificio.

Sistemas de Disposición

Para lograr un manejo seguro de los desechos de la planta es necesario especificar los sistemas de drenaje o disposición para asegurar que los materiales o sustancias tóxicas puedan ser desechados sin peligro, según la Norma PDVSAMDP-08-SD-01 Sistemas de Disposición.

Las purgas de los separadores (agua agria) y la solución neutralizadora agotada se disponen en tambores de evacuación especiales para tal fin.

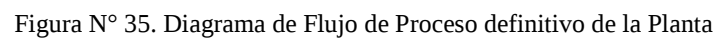
El lecho sólido agotado y los tubos colorimétricos utilizados deben ser almacenados en recipientes adecuados a su volumen, manejo y características particulares, con el fin de evitar su dispersión, hasta que sea posible asegurar su eliminación en condiciones que no presenten peligro para la salud o el ambiente, de acuerdo con lo establecido en la legislación correspondiente (Gaceta Oficial N° 38.068 Ley de residuos y desechos sólidos, 2004).

Lista de Verificación y Diagrama de Flujo de Proceso Definitivo de la Planta

La Figura N° 34 muestra la lista de verificación utilizada por el Departamento de Planta Piloto de PDVSA INTEVEP, la cual se propone sea utilizada en la Planta Dinámica de lecho fijo. Este es un instrumento que permite confirmar que los aspectos de diseño, construcción, operación, mantenimiento, seguridad industrial, ambiente e higiene ocupacional se hayan completado, firmado y documentado antes del arranque de la planta (PDVSA SI-S-21, 2007).

La Figura N° 35 muestra el Diagrama de Flujo de Proceso definitivo de la Planta, indicando las posiciones iniciales de los instrumentos de la planta para su operación.

Figura N° 34. Lista de Verificaciòn de la Planta



Prueba de Fugas

Se verificó la continuidad de las líneas y la hermeticidad de todos los equipos y componentes de la planta mediante pruebas de fugas con nitrógeno. Esta operación debe llevarse a cabo cada vez que la planta sea puesta en funcionamiento.

Para ello se dividió la planta en tres partes: la primera desde la entrada de la planta, válvulas V-03 y V-04, hasta la válvula V-11 ubicada a la salida del saturador. La segunda desde la válvula V-11 hasta la válvula V-14 ubicada después del tomamuestras A-01. La tercera desde la válvula V-14 hasta el final de la planta, válvulas V-24 y V-25. Si no se desea incluir los reactores en esta operación se deben mantener cerradas las válvulas V-16, V-17, V-19 y V-20.

Es práctica recomendada considerar como satisfactoria la prueba de fugas si la presión total disminuye en menos de 5% en un lapso de ocho horas. Otro criterio es el de admitir una disminución de la presión hasta un 1% de la presión del sistema en 2 horas (Vargas, 2002). Si lo anterior no se cumple se debe ubicar el punto donde está ocurriendo la fuga con la ayuda una mezcla jabonosa localizadora de escapes de aire o gases comprimidos, y hacer los ajustes requeridos antes de repetir la prueba.

La Tabla N° 6 contiene los datos de la prueba de hermeticidad y continuidad de las líneas y equipos de la planta. En la misma no se incluyeron los reactores.

Tabla N° 6. Datos Prueba de Fugas de la Planta sin los Reactores

Manómetro	Zona	Presión inicial (Psig)	Tiempo (h)	Presión final (Psig)
PI-01	1 (V-03 y V-04 – V-11)	1000	18	1000
PI-02	2 (V-11 – V-14)	1000	18	1000
PI-03	3 (V-14 – V-24 y V-25)	1000	18	1000

Esta prueba se considera satisfactoria ya que no hubo disminución de la presión. Demuestra que la planta puede operar al menos a 1000 psig de presión sin fugas.

Medición de Concentración de H₂S con los tubos Colorimétricos y Toma de Muestras.

Para la medición de concentración de H₂S con los tubos colorimétricos a la salida del proceso se dispuso un tomamuestras (válvula V-24), también se requiere un

dispositivo o cámara de medición que permita la interacción del flujo de salida de la planta con el reactivo del tubo colorimétrico. Este montaje se muestra en la Figura N° 36.

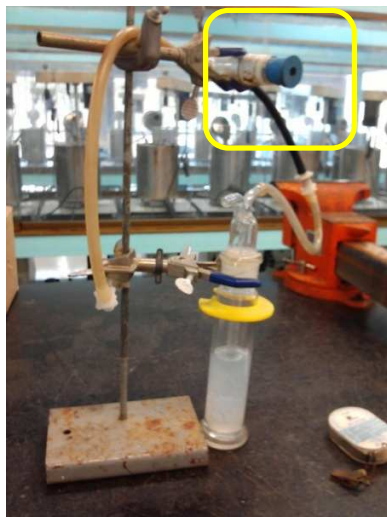


Figura N° 36. Montaje para la medición de Concentración por Colorimetría

La medición de concentración se realiza según la Norma ASTM D4810-06 Medición de concentración de H_2S en el Gas Natural a través de tubos detectores. En la metodología del presente Trabajo Especial de Grado se encuentra la descripción de la preparación de los tubos y uso de la bomba manual de muestreo de gases. En la Figura N° 36 se destaca la cámara de medición de gas.

La toma de muestras, para análisis posteriores del gas que circula por la planta, puede realizarse utilizando recipientes metálicos y bolsas de muestreo. Estos deben estar limpios y libres de contaminantes antes de ser instalados. Una práctica recomendada es llenar estos contenedores con nitrógeno o algún otro gas inerte y luego realizar su extracción con la ayuda de una bomba de vacío, Máxima C plus modelo M8C, como la mostrada en la Figura N° 37. Lo usual es llevar a cabo este procedimiento repetidas veces.



Figura N° 37. Bomba de Vacío, Máxima C plus modelo M8C

MONTAJE DE LA PLANTA

El montaje de la planta dinámica de lecho fijo se realizó en su totalidad en las instalaciones del Laboratorio de Corrosión y H_2S de PDVSA INTEVEP. Se trabajó y operó bajo una campana provista con detectores de H_2S ubicados lateralmente. También se contó con un sistema central de extracción y de inyección de aire como respaldo. La Figura N° 38 muestra el detector de H_2S instalado en la zona inferior de las campanas de trabajo del Laboratorio de H_2S y Corrosión de PDVSA INTEVEP. La Figura N° 39 muestra los implementos más utilizados durante el montaje.



Figura N° 38. Detector de H_2S



Figura N° 39. Algunos Implementos usados en la Instalación de la Planta

La Figura N° 40 muestra las condiciones finales de la Planta Dinámica de Lecho Fijo.



Figura N° 40. Condición Actual de la Planta Dinámica de Lecho Fijo

PROTOCOLO DE OPERACIÓN DE LA PLANTA

Lista de Verificación

- a) La Planta está limpia y ordenada.
- b) La materia prima (gases), así como los insumos de los equipos están disponibles en cantidad suficiente.
- c) La Planta satisface la prueba de fuga previa.
- d) La válvula de alivio de presión está instalada y calibrada.
- e) Las válvulas back pressure están calibradas a la presión de operación.
- f) Los manómetros están correctamente calibrados.
- g) El reactor está correctamente instalado.
- h) Los equipos están operativos.
- i) Están cerradas las Válvulas V-09, V-12, V-13, V-16, V-17, V-19, V-20, V-23 y V-24.
- j) Las Estaciones TIC están operativas y enviando señales normales. Los valores de Alarma están fijados adecuadamente.
- k) La Temperatura se encuentra en su valor normal de operación.

Procedimiento de Operación

- a) Se posicionan las válvulas micrométricas V-05 y V-06.
- b) Se abren lentamente las válvulas on – off V-03 y V-04.
- c) Se verifica que la presión alcance su valor normal de operación, mediante la lectura de los manómetros PI-03, PI-04 y PI-05.
- d) Se abre lentamente la válvula V-24, hasta observar un leve burbujeo de los gases en la solución neutralizadora contenida en el tanque A-03.
- e) Se determina la concentración de H_2S en el gas de entrada al reactor R-01. Para ello, se coloca la cámara de muestreo de gases en el dispositivo A-01, se prepara un tubo colorimétrico según el procedimiento aplicable, y se abre la válvula V-13.
- f) Se abre la válvula V-23 y se verifica que el dispositivo *H₂SppmDetector* presente una coloración amarillenta o marrón. De ser así, se inicia la medición de H_2S con

los tubos colorimétricos. Para ello, se coloca la cámara de muestreo de gases en el dispositivo A-02, se prepara el tubo colorimétrico según el procedimiento aplicable, y se abre la válvula V-23.

- g) El intervalo de tiempo entre cada medición del H_2S queda a discreción del operador de la planta. Se recomienda llevar a cabo estas mediciones cada 10 minutos inicialmente. Cuando se comienzan a observar cambios significativos en la concentración de H_2S , se recomienda disminuir el intervalo de tiempo entre cada medición, de 2 a 5 minutos. Las mediciones se dejan de hacer cuando la concentración de salida se iguala con la de entrada.
- h) Una vez finalizada la prueba, se cierran las válvulas de alimentación de gases a la Planta, ubicadas a la salida de los cilindros de gases y se mantienen las válvulas de la planta abiertas como si la operación continuara, hasta observar que la presión en los manómetros es igual a la atmosférica.
- i) Una vez desalojados todos los gases de la planta, se abre la válvula del cilindro de Nitrógeno para purgar cualquier remanente de H_2S contenido en la Planta. Este procedimiento se lleva a cabo al menos por 1 hora, o al verificarse la ausencia total de H_2S mediante el dispositivo *H₂SppmDetector*.
- j) Se cierra la válvula de Nitrógeno y se espera que la presión en el sistema se iguale a la atmosférica.
- k) Se ponen fuera de funcionamiento las Estaciones TIC.
- l) Se espera que la temperatura de la Planta se iguale con la atmosférica.
- m) Se desmonta el reactor, y se muestrea el lecho de secuestrante sólido para su posterior caracterización.

PRUEBA DE OPERACIÓN

Aun cuando no está dentro del alcance del presente Trabajo Especial de Grado, se realizó una prueba de arranque de la planta. Para efectos estadísticos, una sola prueba no es suficiente para validar el desempeño de la planta, pero se llevó a cabo con la intención de poner en práctica los protocolos descritos en el presente Trabajo de Investigación.

Para la prueba de arranque de la planta dinámica de lecho fijo, se seleccionó un sorbente sólido comercial a base de óxidos de hierro (Ver Figura N° 39).

La mezcla de alimentación de gases se realizó tomando en cuenta que la concentración de cada gas en la misma es proporcional a su presión parcial. Su composición se fijó de acuerdo a lo máximo permitido por las líneas de alimentación de N_2 y H_2S del laboratorio. Esto con la intención de obtener la mezcla con los valores más altos posibles de presión total y concentración de H_2S . Finalmente se obtuvo una mezcla a 1220 psi y 16% de H_2S (Ver apéndice B). La Figura N° 41 y Figura N° 42 muestran el cilindro de la mezcla sintética preparada.



Figura N° 41. Cilindro de la Mezcla N_2/H_2S instalado en la Planta

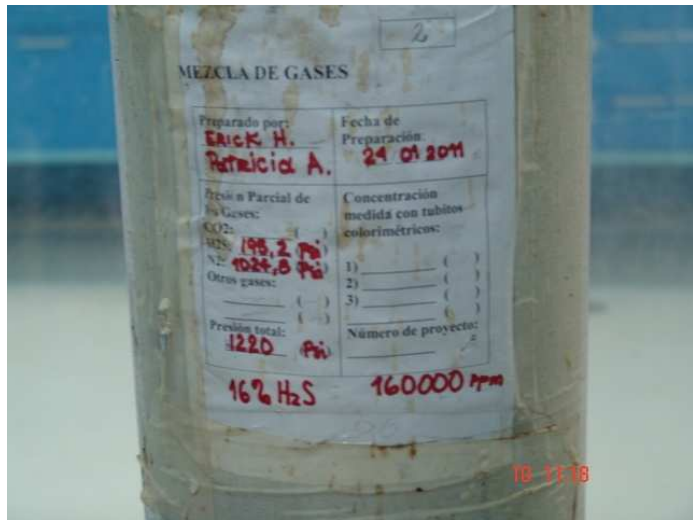


Figura N° 42. Etiqueta del Cilindro de la mezcla N_2/H_2S

Se fijó en 800 psi la presión a la cual se realizó la prueba, valor menor al obtenido como presión total de la mezcla de modo de garantizar el flujo positivo en la entrada de la planta.

Se estimó el volumen del cilindro en 197 L de acuerdo a la aproximación de sus dimensiones. Se estimó también que debían desalojarse de la bombona 67,82 L aproximadamente para que la presión final del cilindro fuera de 800 psi, momento en el cual la presión a la entrada del sistema se iguala con la de operación y se detiene la entrada de mezcla al circuito dinámico.

Se fijó como valor de flujo de mezcla N_2/H_2S 0,25 L/min, obtenido con la apertura mínima posible de la válvula V-06 por donde entra la mezcla de N_2 con 16% de H_2S .

El contenido de H_2S a la entrada del reactor, luego de la mezcla de gases, se estableció en 4 % de H_2S (40000 ppm) de acuerdo a lo siguiente:

- a) Se utilizó el mismo valor de composición utilizado por Vargas (2002) ya que en ese trabajo se manejó el criterio de disponibilidad de tiempo de uso del laboratorio: El lecho de sorbente debía saturarse en un lapso de 8 horas o una jornada de trabajo en el laboratorio.
- b) El razonamiento de que a mayor concentración de H_2S en la mezcla de entrada al reactor, se obtendría un menor tiempo de saturación del lecho de sorbente sólido.

Por balance de materia se establecieron los valores de flujos en toda la planta, a partir de los valores fijados con anterioridad. La corriente de mezcla sintética (F_1) tenía un flujo de 0,25 L/min, la corriente de N_2 puro (F_2) 0,75 L/min y la corriente de entrada al reactor (F_3) un flujo de 1 L/min (Ver apéndice C).

Para la prueba dinámica se usaron 150 g de sorbente sólido a base de óxido de hierro. Este valor se determinó probando diferentes cantidades de sorbente sólido. Se puso en operación la planta con 30 gramos de sorbente, no se logró detectar variación de concentración de H_2S a la salida de la planta con respecto a la concentración de entrada de H_2S , se estima que la saturación fue inmediata. Se aumentó entonces el contenido de sorbente a casi la mitad de la capacidad del reactor. El sorbente sólido se posicionó en la zona central del reactor con la ayuda de un lecho inerte de perlitas de cerámica y rejillas metálicas. En la Figura N° 43 y Figura N° 44 se muestra el montaje del lecho cerámico y las rejillas en el reactor antes de introducir el lecho de sorbente. Para esta operación fue necesario utilizar una máscara de protección personal, ya que en el ambiente había gran cantidad de polvillo proveniente de las partículas más finas de sorbente sólido.



Figura N° 43. Introducción de los lechos en el Reactor



Figura N° 44. Rejillas metálicas que mantenían en su posición a los lechos dentro del reactor

El saturador trabajó a 110 °C de temperatura en la prueba realizada. Con la ayuda de la ecuación de Raoult se estimó que el porcentaje de vapor de agua en el saturador era de 2,6 %. Para calcular la presión de vapor a la temperatura del saturador, necesaria en la ecuación anterior, se utilizó la ecuación de Antoine (Ver apéndice D).

La Tabla N° 7 contiene los datos de la prueba de fuga realizada a la planta antes de la prueba de sorción.

Tabla N° 7. Datos Prueba de Fugas de la Planta antes de la Prueba de Sorción

Manómetro	Zona	Presión inicial (Psig)	Tiempo (h)	Presión final (Psig)
PI-01	1 (V-03 y V-04 – V-11)	880	15	880
PI-02	2 (V-11 – V-14)	880	15	880
PI-03	3 (V-14 – V-24 y V-25)	880	15	880

Esta prueba se considera satisfactoria ya que no hubo disminución de la presión, y demuestra que la planta puede operar al menos a 880 psig de presión sin fugas. El proceso dentro del reactor se llevó a cabo a 40 °C.

El día de la prueba, a primera hora de la mañana, se posicionaron las válvulas micrométricas, se verificó con el gasómetro los flujos de las corrientes en la salida de la planta. Se encendieron las estaciones TIC, se verificaron los valores de alarma, se encendió el calentamiento, a baja velocidad, en las estaciones TIC-01, TIC-04 y TIC -

05 y se esperó a que las mantas de calentamiento llegaran, de forma escalonada, a las temperaturas requeridas.

Una vez concluido el proceso anterior, aproximadamente a las 10:30 am, la planta fue puesta en funcionamiento u operación. Para ello se hizo pasar una mezcla sintética de gas (N_2/H_2S) de composición inicial conocida, previamente humedecido, a través de un lecho de sorbente sólido. La composición a la salida del proceso se midió cada 10 minutos aprox., hasta observar que se igualó a la composición de entrada. Se llevó un registro del flujo de entrada al reactor para mantener la composición de alimentación. Al inicio de la prueba se chequeó la presencia de H_2S utilizando el *H₂S ppm Detector*. Si se nota alguna coloración entre amarillenta y marrón, se comienzan a usar los tubos colorimétricos, con el fin de evitar el desperdicio de los reactivos.

El desmontaje se realiza despresurizando lentamente la planta y haciendo pasar una corriente de nitrógeno o algún otro gas inerte por al menos 1 hora para purgar o arrastrar cualquier remanente de H_2S en las tuberías de la planta. Una vez realizado este proceso, con la planta completamente despresurizada, se desmonta el reactor para proceder a la caracterización del lecho o a la limpieza interna del reactor.

La Tabla N° 8 muestra las mediciones de concentración realizadas con respecto al tiempo.

Tabla N° 8. Mediciones de Concentración de H_2S

Tiempo (min)	C _{H₂S} (ppm)	Tiempo (min)	C _{H₂S} (ppm)	Tiempo (min)	C _{H₂S} (ppm)
0	0	117	50	187	5000
10	0	127	200	197	5000
20	0	137	200	210	5000
30	0	147	1400	230	5000
40	0	151	2400	260	5000
50	0	153	2800	290	5000
60	0	155	2800	320	7500
70	0	157	3300	350	10000
80	0	160	3600	370	10000
90	0	165	4000		
100	3	170	5000		

La Tabla N° 9 y Tabla N° 10 muestran los datos de las estaciones TIC, los manómetros y los flujos de la planta a lo largo de toda la prueba

Tabla N° 9. Datos de Presión y Temperatura durante la Prueba

10:30 am						
PI	P (Psi)	TIC	Alarma (°C)	T (°C)	Corriente	Flujo (L/min)
01	1000	TIC-01	40	41	F ₁ (N ₂ /H ₂ S ₁₆ %)	0,23
02	1220	TI-02	----	22	F ₂ (N ₂)	0,74
03	800	TI-03	----	43	F ₃ (N ₂ /H ₂ S ₄ %)	0,97
04	800	TIC-04	110	110	----	----
05	800	TIC-05	110	119	----	----
11:00 am						
PI	P (Psi)	TIC	Alarma (°C)	T (°C)	Corriente	Flujo (L/min)
01	1000	TIC-01	40	43	F ₁ (N ₂ /H ₂ S ₁₆ %)	----
02	1220	TI-02	----	25	F ₂ (N ₂)	----
03	800	TI-03	----	44	F ₃ (N ₂ /H ₂ S ₄ %)	0,98
04	800	TIC-04	110	110	----	----
05	800	TIC-05	110	121	----	----
12:00 pm						
PI	P (Psi)	TIC	Alarma (°C)	T (°C)	Corriente	Flujo (L/min)
01	1000	TIC-01	40	45	F ₁ (N ₂ /H ₂ S ₁₆ %)	----
02	1220	TI-02	----	26	F ₂ (N ₂)	----
03	800	TI-03	----	47	F ₃ (N ₂ /H ₂ S ₄ %)	0,96
04	800	TIC-04	110	110	----	----
05	800	TIC-05	110	116	----	----
1:15 pm						
PI	P (Psi)	TIC	Alarma (°C)	T (°C)	Corriente	Flujo (L/min)
01	1000	TIC-01	40	47	F ₁ (N ₂ /H ₂ S ₁₆ %)	----
02	1220	TI-02	----	28	F ₂ (N ₂)	----
03	800	TI-03	----	51	F ₃ (N ₂ /H ₂ S ₄ %)	0,99
04	800	TIC-04	110	110	----	----
05	800	TIC-05	110	124	----	----

Tabla N° 10. Continuación de Datos de Presión y Temperatura durante la Prueba

2:18 pm						
PI	P (Psi)	TIC	Alarma (°C)	T (°C)	Corriente	Flujo (L/min)
01	1000	TIC-01	40	48	F ₁ (N ₂ /H ₂ S _{16%})	----
02	1220	TI-02	----	28	F ₂ (N ₂)	----
03	800	TI-03	----	52	F ₃ (N ₂ /H ₂ S _{4%})	0,98
04	800	TIC-04	110	110	----	----
05	800	TIC-05	110	113	----	----
4:30 pm						
PI	P (Psi)	TIC	Alarma (°C)	T (°C)	Corriente	Flujo (L/min)
01	1000	TIC-01	40	49	F ₁ (N ₂ /H ₂ S _{16%})	----
02	1220	TI-02	----	26	F ₂ (N ₂)	----
03	800	TI-03	----	53	F ₃ (N ₂ /H ₂ S _{4%})	0.97
04	800	TIC-04	110	110	----	----
05	800	TIC-05	110	113	----	----

Se dio por terminada la prueba a las 4:30 pm, ya que la concentración a la salida se mantuvo constante.

Se cerraron las válvulas del reactor V-16 y V-19 y se abrió el Bypass para tomar una medición de la concentración de H₂S que estaba entrando al reactor, esta dio como resultado 10000 ppm o 1% de H₂S.

En las tablas N° 9y N° 10se muestran las mediciones de flujo realizadas a lo largo de toda la prueba, estos valores estuvieron muy cercanos a 1L/min, que era el valor que se deseaba obtener a la salida del proceso.

Los resultados de las mediciones de temperatura evidencian que las estaciones TIC tardan en ajustarse a los valores de temperatura fijados.

Al inicio de la prueba se midió con el gasómetro los flujos de la corriente de N₂ puro (2) y de la corriente 3 (entrada al reactor), con lo que se determinó que F₁=0,23 L/min, valor ligeramente menor al requerido (0,25 L/min) para obtener en la corriente de entrada al reactor (3) una composición de 4% de H₂S. Aun así, la composición a la entrada del reactor debía tener un valor entre 3% y 4%.

La disminución de la concentración de H₂S en la mezcla se atribuyó al hecho de que probablemente la mezcla de N₂ y H₂S que alimenta la planta no estaba

completamente homogenizada. Como el H_2S es una sustancia más pesada que el N_2 , es probable que tienda a depositarse en el fondo, por lo que se recomienda instalar un sistema de calefacción en el cilindro que permita mantener en constante movimiento los componentes de la mezcla de alimentación a la planta. Se tomó la medición realizada en el Bypass como concentración inicial C_0 (10000 ppm de H_2S), por lo cual se considera que el lecho de sorbente a base de óxidos de hierro, en efecto, se saturó. La Figura N° 45 muestra la gráfica de ruptura de la prueba.

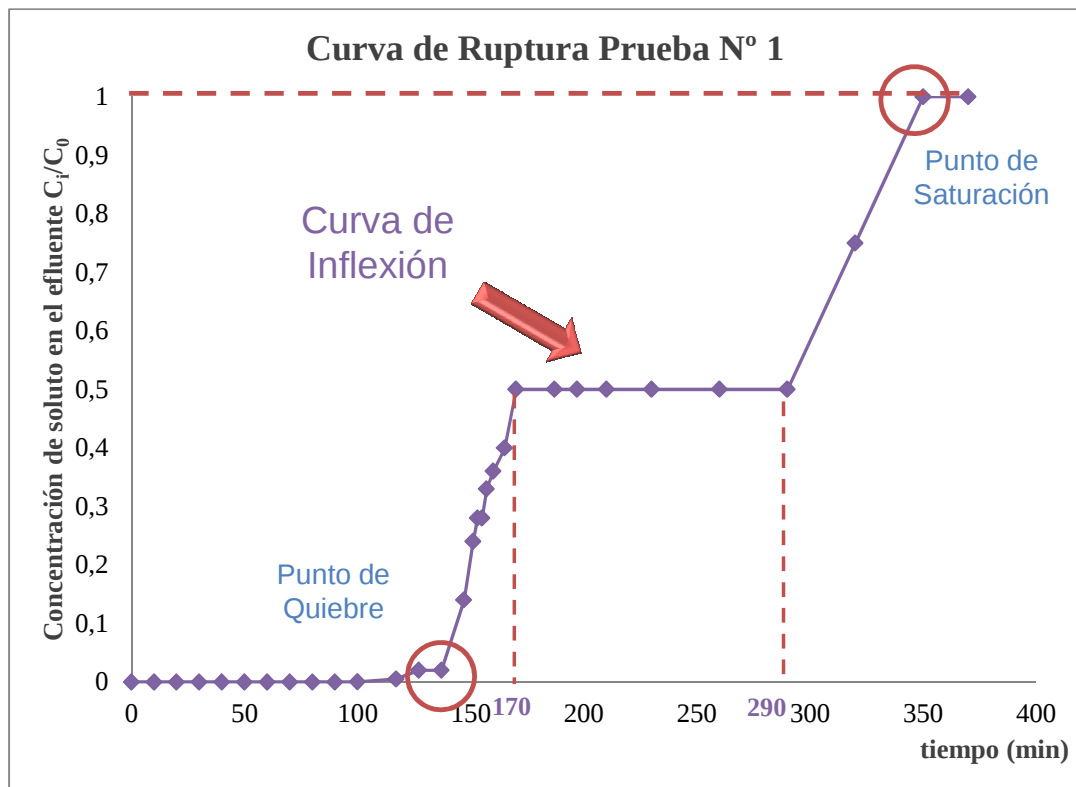


Figura N° 45. Curva de Ruptura Prueba de Sorción N° 1

La Figura muestra que la saturación del lecho ocurrió a los 350 minutos (5,8 h) desde el inicio de la prueba. El punto de quiebre ocurrió a los 137 minutos y desde este punto hasta finalizada la prueba (minuto 370 ó 6,1 h) se encuentra la curva de inflexión o de ruptura.

Este intervalo presenta un crecimiento acelerado y sostenido de la concentración de H_2S a la salida del reactor hasta el minuto 170, momento desde el cual se mantiene

constante hasta el minuto 290 donde se retoma el comportamiento anteriormente descrito.

Esta región de la curva presenta un comportamiento atípico que se puede atribuir a lo siguiente:

Una explicación razonable del comportamiento de la curva de ruptura se obtuvo al contrastar la variación de la temperatura en el saturador en el mismo intervalo de tiempo que se tomaron los valores de concentración de H_2S a la salida del reactor.

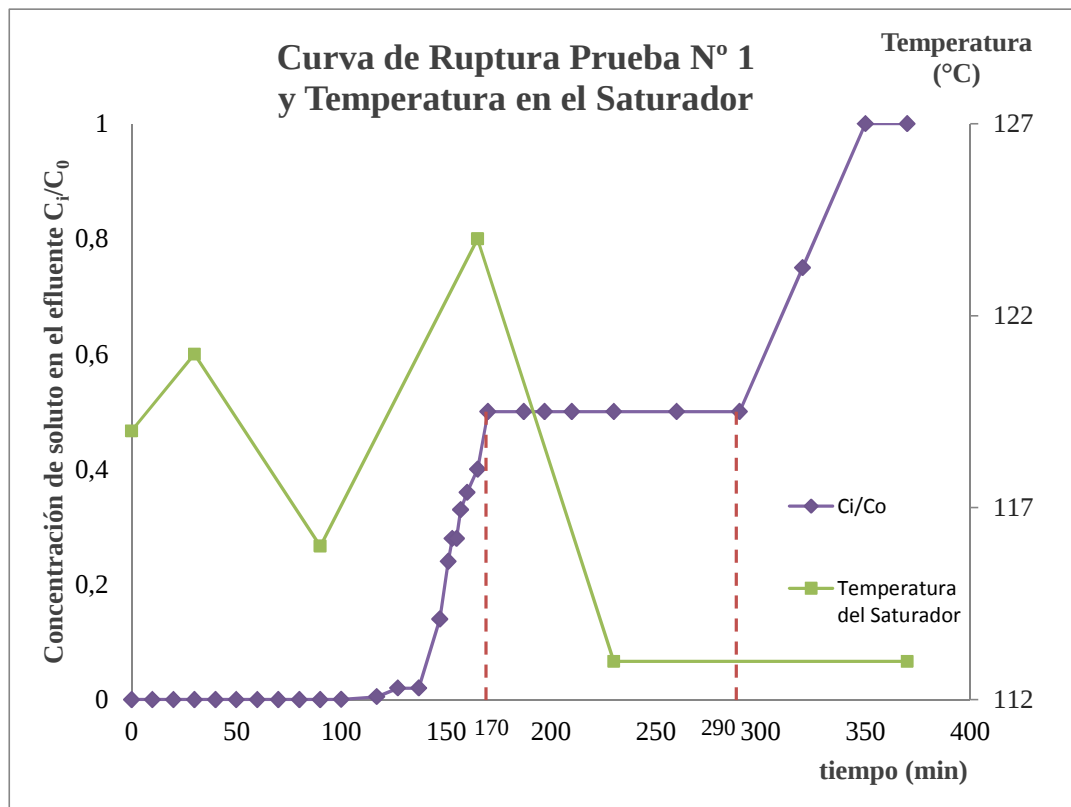


Figura N° 46. Curva de Ruptura de la Prueba N°1 y el perfil de temperaturas en el saturador

La Figura N° 46 muestra que ante un aumento abrupto en la temperatura del saturador la concentración de H_2S a la salida del reactor permanece constante hasta que ocurre una disminución de la temperatura del saturador TK-01. Este fenómeno puede atribuirse a que el aumento de la temperatura incrementó la presencia de vapor de agua en el saturador con lo cual se favoreció el proceso de sorción. Esta influencia disminuyó luego de disminuir la temperatura del saturador, se considera que al

aumentar la cantidad de agua líquida, debido a la condensación, en el lecho lo cual causó fenómenos de canalización y efectos de pared.

Los resultados del perfil de temperatura en el saturador TK-01 evidencian que las estaciones TIC tardan en ajustarse a los valores de temperatura fijados y es necesario el ajuste de sus parámetros para disminuir el tiempo de respuesta del equipo.

Según Muñoz, Rico, Rivero y Ruscio (2011) para garantizar que los resultados obtenidos en la Planta de pruebas sean reproducibles a nivel comercial, es necesario garantizar la similaridad dinámica. Se debe mantener el número de Reynolds en valores similares a los de una planta comercial existente. Uno de los criterios de diseño utilizados en su trabajo y que se puede comparar en este Trabajo Especial de Grado fue el de suponer que la longitud del lecho representa el 70% de la longitud total de la torre. No se tomaron en cuenta otros parámetros geométricos que influyen en el comportamiento fluidodinámico del lecho por no contar con los datos necesarios.

La Longitud total de la columna en el reactor es de 28 centímetros, de los cuales 8 cms eran de lecho de sorbente (óxidos de hierro) y los 20 centímetros restantes contenían el lecho de perlitas de cerámica. Se evidencia que no se cumplió con esta relación o especificación de diseño ya que la columna de sorbente representa aproximadamente el 30 % de la columna del reactor

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Finalizado este Trabajo de Investigación se llegó a las siguientes Conclusiones:

- a) Se construyó el Diagrama de Flujo de Proceso (DFP) preliminar de una planta dinámica, a escala laboratorio, que pueda ser empleada en estudios de capacidad de sorción de secuestrantes sólidos de H_2S en aplicaciones de endulzamiento de Gas Natural.
- b) Se realizó el Inventario de los equipos existentes en el laboratorio, y los componentes necesarios para ser incorporados en la Planta. Con ayuda de este listado y el DFP construido, se describieron los equipos principales de la planta y se propuso una instrumentación para el control de las variables de proceso.
- c) Se ejecutaron las pruebas necesarias para verificar la operabilidad de las líneas, insumos, componentes y equipos de la planta. Se determinó que los equipos satisfacen las especificaciones de operación.
- d) Los Reactores pueden operar al menos a 1800 psig de presión sin presentar fugas.
- e) Las 2 válvulas micrométricas pertenecientes al sistema dinámico fueron calibradas en un rango entre 2 y 400 L/h, lo que representa un 20 % de su capacidad de apertura.
- f) Todos los equipos de la planta pueden operar al menos a 1000 psig de presión sin presentar fugas.
- g) Se llevó a cabo un estudio de seguridad y alivio de la planta. Se elaboró un procedimiento para su operación, y se instaló una válvula de seguridad de alivio de presión que puede operar en un rango de entre 750 a 1500 psig de presión.
- h) Se realizó el Montaje de la planta. Se determinó que está en capacidad de operar al menos hasta 880 psig de presión sin presentar fugas.
- i) Se realizó una prueba de arranque de la Planta Dinámica. Se hizo pasar una corriente de gas sintético con 1% de H_2S (10000 ppm) a través de un lecho

constituido de 150 g de sorbente sólido a base de óxido de hierro. Se obtuvo la saturación del lecho a los 350 minutos de comenzada la prueba, el punto de quiebre se obtuvo a los 137 minutos.

- j) Se realizó el montaje de una planta dinámica de lecho fijo, escala laboratorio, para la evaluación de secuestrantes sólidos usados en la remoción de H_2S del Gas Natural. Esto servirá como base para predecir adecuadamente el comportamiento del sólido, la información obtenida será fundamental para diseñar unidades a escala industrial.

RECOMENDACIONES

A continuación se listan las recomendaciones de este Trabajo Especial de Grado:

- a) Revisar el sistema de extracción de la campana donde opera la planta para garantizar que la succión de sustancias tóxicas se está realizando de manera eficiente.
- b) Para minimizar las fugas en la planta se recomienda cambiar las conexiones de rosca de los equipos por conexiones a presión o *quickconnector*. Las conexiones de rosca son permanentes, y la planta, por motivos operacionales y de mantenimiento, necesita remover con cierta frecuencia equipos del circuito dinámico. Esta medida ayudará a disminuir las fugas de gas en la planta.
- c) Se propone la instalación de Flujómetros a la entrada de la planta y de los reactores que permitan llevar un registro más preciso de los flujos del sistema. Esto contribuiría a obtener balances de materia ajustados a los requerimientos de las pruebas.
- d) Para la automatización de la planta se recomienda la instalación de un Cromatógrafo en línea, diseñado para trabajar con H_2S , con la intención de alargar el tiempo de ensayo y minimizar el error asociado a la medición de la concentración de H_2S por tubos colorimétricos.
- e) Se recomienda la calibración y ajuste de las estaciones TIC para disminuir el tiempo de respuesta, lo cual redundará en un mejor control del proceso.
- f) Para corroborar que los equipos de la planta sometidos a presión, por largos períodos de tiempo, están en condiciones de continuar en operación, se propone realizar ensayos no destructivos, como por ejemplo radiografía industrial o ultrasonido, de manera de obtener mayor información sobre su vida útil.
- g) Se propone realizar la puesta a punto de la planta y la evaluación de algún sorbente considerando que los Parámetros geométricos que influyen en el comportamiento fluidodinámico del lecho estén dentro de los rangos correctos,

como lo son la fracción de vacío (ϵ), la relación diámetro de reactor / diámetro de partícula (DR/DP), a fin de minimizar canalización y la longitud del reactor / diámetro de partícula (LR/DP), a fin de minimizar la retromezcla.

- h) Se recomienda realizar el calibrado de las válvulas micrométricas en el mismo rango de calibración pero de forma descendente, es decir desde 20% de apertura hasta su mínimo valor.
- i) Para fomentar el contacto y la homogenización se propone instalar el dispositivo Mezclador M-01 de manera vertical. En el caso presente, esta acción no pudo realizarse debido a ciertas restricciones del espacio disponible para la planta, que obligaron a instalar el mismo en forma horizontal.

BIBLIOGRAFÍA

- Ávila, Yasmin et al. INTEVEP, S.A. (1997). INT-4057,1997 Documento Técnico. Identificación y evaluación de sólidos, basados en hierro, para la captura de H₂S en corrientes de Gas Natural. Los Teques.
- CMR Lavado Ultrasonido y Spray. (s. f.). Lavado por Ultrasonido. Obtenida el 05 de marzo de 2011, de <http://www.cmr-ultrasonido.com.ar/lavadoporultrasonido.htm#top>.
- De la Cerda, J. P. (2008). Monitoreo y control de H₂S en petróleo y gas – Tecnología EndCor. Mene. [Revista en línea] Disponible: http://www.revistamene.com/nuevo/Index.php?option=com_content&task=blogcategory&id=31&Itemid=5. [Consulta: 2010, febrero 24].
- Ecopetrol (s. f.). Cadena de Valor del Gas Natural. Obtenida el 01 de abril de 2011, de <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=358&conID=42574&pagID=131250>
- Ente Nacional del Gas (ENAGAS) (s. f.). Cadena de Valor del Gas Natural. Obtenida el 02 de marzo de 2011, de http://www.enagas.gob.ve/info/gasnatural/cadena_valor.php
- Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 38.068 (2004). Ley de Residuos y Desechos Sólidos. Obtenida el 04 de Mayo de 2011, de http://reciclajeyproduccionlimpia.files.wordpress.com/2008/09/ley_residuos_solidos_2004_vigente.pdf
- Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela N° 39.396 (2010). Resolución N° 185. Obtenida el 04 de Mayo de 2011, de <http://www.tecnoiuris.com/gaceta-oficial/ordinaria/2010/gaceta-oficial-39496-del-26-de-agosto-de-2010-0143.html>
- González, Gledys; Pacheco, Manuel; Ávila, Yasmin; Carrazza, José y Fuentes, Eusebio. INTEVEP, S.A. INT-5942,1999 Informe Técnico. Evaluación a escala piloto del sólido INTSORB® para la remoción de H₂S en corrientes de Gas Natural. Los Teques.
- Hau O., Jorge L. (1998). Diseño, Desarrollo y Evaluación de un Montaje Experimental para pruebas del Proceso VAPEX en Celdas de Desplazamiento Hele-Shaw. [Tesis en línea]. Universidad Simón Bolívar. Disponible: http://www.che.eng.ohio-state.edu/~hau/Tesis_de_Grado.pdf. [Consulta: 2010, Marzo 15].
- Kohl, Arthur L.; Nielsen, Richard B. (1997). Gas Purification. 5ta ed. Houston. Gulf Publishing Company. 1395 p.

- López, Miguel y Martínez, Efraín. INTEVEP, S.A. Departamento de Refinación, Sección de Separaciones Físicas. (1994). INT-EPPR-0067,94 Optimización de procesos de tratamientos de crudo, gas y efluentes de producción. Uso potencial de sólido nacional como agente endulzador de corrientes gaseosas. Los Teques.
- Manual de Ingeniería de Diseño, Volumen 15, Procedimiento de Ingeniería PDVSA N° L-TP1.1 (1991). Preparación de Diagramas de Proceso. Caracas (Venezuela).
- Martínez, M. (1994). Ingeniería del Gas, Principios y Aplicaciones. Ingenieros Consultores. Maracaibo (Venezuela).
- Muñoz, D., Rico, E., Rivero, S. y Ruscio, F. (2011) Diseño de una Planta de Evaluación de Adsorbentes. Diseño. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Norma PDVSA MDP-08-SA-03. (1997). Dispositivos de Alivio de Presión. Caracas (Venezuela).
- Norma PDVSA MDP-08-SA-05. (1997). Instalación de Válvulas de Alivio de Presión. Caracas (Venezuela).
- Norma PDVSA MDP-08-SD-01. (1997). Sistemas de Disposición. Caracas (Venezuela).
- Norma PDVSA PI-09-04-00. (1994) Recipientes a Presión (Fase de Uso / Operación). Caracas (Venezuela).
- Norma PDVSA SI-S-21 (2007). Revisión Pre-Arranque. Caracas (Venezuela).
- Norma Técnica Aplicable (NTA) para el aseguramiento de la calidad del gas en sistemas de transporte y distribución (Resolución N° 162). (2007, Septiembre 17). Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela, 38.771, Septiembre 18, 2007.
- Norma venezolana COVENIN 3568-2:2000: Gas Natural. Características mínimas de calidad. Parte 2: Gas de uso general para sistemas de transporte troncales de libre acceso. (2000, Julio 26). Fondonorma. Comité CT4, subcomité SC6 N° 2000-7.
- Perales L., J. F. (2002). Desulfuración de gas de síntesis a alta temperatura y presión por absorción en óxidos regenerables. [Tesis en línea]. Universitat Politècnica de Catalunya. Disponible: <http://biblioteca.universia.net/ficha.do?id=20322>. [Consulta: 2010, febrero 24].
- Perry, R., Green, D. y Maloney, J. (1999). Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7ma ed. Nueva York. Mc Graw – Hill. 2638 p.
- Petróleos de Venezuela S. A. (s. f.). Gas. Obtenida el 24 de febrero de 2010, de <http://www.pdvsa.com/>.

- Pino, F. (s. f.). Curso de Gasotecnia. Unidad I. Trabajo no publicado. Universidad de Oriente, Maturín.
- Proyectos en Seguridad y Ecología Aplicada (PSEA), S.A. de C.V. (2011). Asesoría en Recipientes sujetos a Presión. Obtenida el 05 de Marzo de 2011, de http://www.inspeccion.com.mx/prueba_hidrostatica.htm
- Swagelok. (2001). Instrucciones de Montaje – Conjunto de Mando Vernier. Obtenida el 02 de diciembre de 2010 de <http://www.swagelok.com/SearchResults/SearchResults.aspx?qs=MS-CRD-0014.PDF>
- ThyssenKrupp Aceros y Servicios S. A.(s. f.). Catalogo Comercial. Obtenida el 04 de abril de 2010 de <http://www.thyssenkrupp.cl/Documentos/fichasT/Aceros%20Inoxidables/AISI%20316-316L.pdf>
- Treybal, R. (1988). Operaciones de Transferencia de Masa. 2da ed. Mc Graw – Hill. Buenos Aires. 852 p.
- Uribe M., René (2008). Estudio del proceso de remoción del H₂S contenido en el Gas Natural mediante el uso de sorbentes sólidos a base de óxido de hierro. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Vargas, J.C. (2002). Evaluación de diferentes opciones de secuestrantes de H₂S y su impacto en la infraestructura. Trabajo Especial de Grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Yoll L., Rafael (2004). Estudio de secuestrantes sólidos de H₂S utilizados en la industria petrolera para el endulzamiento del Gas Natural. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

APÉNDICE

A) CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN NEUTRALIZADORA

La solución neutralizadora consta de NaOH disuelto en agua en proporción del 10%p/p. Para calcular la concentración en peso de una solución, se utiliza la ecuación (8):

$$C(\%p) = \frac{m_1}{m_3} \cdot 100\% \quad (8)$$

Donde:

$C(\%p)$: Concentración en peso de una solución (%p/p)

m_1 : Masa del Solute, NaOH (kg)

m_3 : Masa de la Solución de NaOH 10%p/p (kg)

A su vez, la masa de solución de NaOH viene dada por la ecuación (9):

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad (9)$$

Donde:

m_2 : Masa del Solvente, H₂O (kg)

La masa de solución de NaOH fue fijada en 20 kg, que corresponden aproximadamente al 75% de la capacidad del recipiente de mezcla disponible en el laboratorio. Para $C(\%p)=10\%p/p$ y $m_3=20$ kg, despejando m_1 de (8), se obtiene:

$$m_1 = \frac{C(\%p)}{100\%} \cdot m_3 = \frac{10\%p}{100\%} \cdot 20 \text{ kg} = 2 \text{ kg} \quad (10)$$

La masa de solvente m_2 , se obtiene por despeje de la ecuación (9):

$$m_2 = 20 \text{ kg} - 2 \text{ kg} = 18 \text{ kg} \quad (11)$$

B) CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA MEZCLA DE GASES

La fracción molar de cada gas presente en la mezcla es proporcional a su presión parcial, según la ecuación (12):

$$Y_i = \frac{p_i}{P} \quad (12)$$

Donde:

Y_i : Fracción molar del gas i en la mezcla

p_i : Presión parcial del gas i (psig)

P : Presión total ejercida por la mezcla (psig)

Asimismo, la concentración del gas i en partes por millón (ppm), se relaciona con su fracción molar de acuerdo a la ecuación (13):

$$Y_i = C_i(ppm) \cdot 10^{-6} \quad (13)$$

Donde:

$C_i(ppm)$: Concentración del gas i en la mezcla (ppm)

Para una mezcla H_2S : N_2 con $C_{H_2S}(ppm) = 160000$ ppm y $P = 1220$ psig, se calcula la fracción molar de H_2S utilizando la ecuación (14):

$$Y_{H_2S} = 160000 ppm \cdot 10^{-6} = 0,16 \quad (14)$$

La presión parcial de H_2S requerida de H_2S , se despeja de (12):

$$p_{H_2S} = 0,16 \cdot 1220 \text{ psig} = 195,2 \text{ psig} \quad (15)$$

Una vez confinado el H_2S en el cilindro, se inicia la inyección de N_2 al mismo hasta alcanzar una presión total de 1220 psig.

C) CÁLCULOS DEL DESALOJO DEL CILINDRO Y BALANCE DE MASA

El cilindro contentivo de la mezcla gaseosa tiene un volumen de 197 L y una presión inicial de 1220 psig. La presión de operación de la planta es de 800 psig.

Inicialmente, por diferencia de presión, el gas fluye desde el cilindro a la planta. A medida que el gas desaloja el cilindro, su presión interna va disminuyendo hasta 800

psig, momento en el cual se detiene el flujo de gas. Así, la caída de presión del cilindro es $(1220 - 800) \text{ psig} = 420 \text{ psig}$.

El volumen de gas desplazado se calculó utilizando el factor de proporcionalidad mostrado en la ecuación (16):

$$V_{\text{desp}} = 420 \text{ psig} \cdot \frac{197 \text{ L}}{1220 \text{ psig}} = 67,82 \text{ L} \quad (16)$$

Donde

V_{desp} : Volumen de gas desplazado del cilindro a la planta (L)

Tomando en cuenta que el flujo del gas de alimentación es de 0,25 L/min, y utilizando el valor de volumen desplazado, calculado en (16), el tiempo de flujo del gas a través de la planta, que corresponde al tiempo de duración del flujo positivo de gas suministrado por el cilindro, se estimó mediante la ecuación (17):

$$t = \frac{V_{\text{desp}}}{F_1} = \frac{67,82 \text{ L}}{0,25 \text{ L/min}} = 271,28 \text{ min} \times \frac{1 \text{ hora}}{60 \text{ min}} = 4,52 \text{ horas} \quad (17)$$

Donde:

t : Volumen de gas desplazado del cilindro a la planta (L)

F_1 : Flujo del gas de entrada al sistema (L/min), $Y_1=0,25 \text{ L/min}$.

El Balance de masa se plantea en las ecuaciones (18) y (19):

$$\text{Balance Global: } F_1 + F_2 = F_3 \quad (18)$$

$$\text{Balance en H}_2\text{S: } F_1 \cdot Y_1 + F_2 \cdot Y_2 = F_3 \cdot Y_3 \quad (19)$$

Donde:

F_2 : Flujo de la corriente de N_2 de entrada al sistema (L/min)

F_3 : Flujo de la corriente de gas de alimentación a la planta (L/min)

Y_1 : Fracción molar de H_2S en el gas de entrada al sistema, $F_1=0,16$

Y_2 : Fracción molar de H_2S en la corriente de N_2 , $Y_2=0$

Y_3 : Fracción molar de H_2S requerida en el gas de alimentación a la planta, $Y_3=0,04$.

Sustituyendo los valores en la ecuación (19), se obtiene:

$$0,16 \cdot 0,25 \text{ L/min} = F_3 \cdot 0,04 \Rightarrow F_3 = \frac{0,16}{0,04} \cdot 0,25 \text{ L/min} = 1,00 \text{ L/min} \quad (20)$$

Despejando F_2 de la ecuación (18), se obtiene:

$$F_2 = F_3 - F_1 = 1,00 \text{ L/min} - 0,25 \text{ L/min} = 0,75 \text{ L/min} \quad (21)$$

D) CANTIDAD DE VAPOR EN EL SATURADOR

Para calcular la cantidad de vapor de agua presente en el saturador de gases, se utilizó la Ecuación de Raoult (22) para un componente condensable:

$$P_T \cdot Y_{H_2O} = p_{H_2O}^v \cdot X_{H_2O} \quad (22)$$

Donde:

P_T : Presión total en el saturador, $P_T = 800$ psig

Y_{H_2O} : Fracción molar de vapor de agua presente en el saturador.

X_{H_2O} : Fracción molar de agua líquida en el Saturador. Se supone $X_{H_2O} = 1,00$.

$p_{H_2O}^v$: Presión de vapor del agua líquida, a la temperatura del saturador ($T = 110^\circ\text{C}$).

Se calcula mediante la Ecuación de Antoine (23) para T entre 333 y 423 K:

$$p_{H_2O}^v = 1000 \cdot \exp\left(16,573 - \frac{3988,842}{T - 39,47}\right) \quad (23)$$

Donde:

$p_{H_2O}^v$: Presión de vapor del agua líquida (Pa).

T : Temperatura del saturador (K), $T = 110^\circ\text{C} = 383\text{K}$

Sustituyendo los valores en (23), se obtiene:

$$p_{H_2O}^v = 142831,38 \text{ Pa} \times \frac{14,696 \text{ psig}}{101325 \text{ Pa}} = 20,72 \text{ psig} \quad (24)$$

Despejando Y_{H_2O} de la ecuación (22):

$$Y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}^v \cdot X_{H_2O}}{P_T} = \frac{20,82 \text{ psi} \cdot 1}{800 \text{ psi}} = 0,0259 \quad (25)$$

En porcentaje molar, se obtiene $Y_{H_2O} = 2,59\%$ molar.

ANEXOS

MONTAJE CONJUNTO DEL MANDO DE VERNIER DE LAS VÁLVULAS MICROMÉTRICAS

INSTRUCCIONES DE MONTAJE – Conjunto de Mando Vernier / Válvulas de medida de las series "S", "M" y "L".

Llaves hexagonales: Serie "S": 1/32 pulg., 1/16 pulg. y 5/64 pulg.; Serie "M": 1/32 pulg. y 5/64 pulg.; Serie "L": 5/64 pulg.



PASO 1

Afloje el **tornillo de bloqueo** (sólo en las series "S" y "M") y a continuación afloje el **tornillo del mando**. Quite el mando. Nota: Si tiene la intención de montar la válvula en un panel, hágalo antes de continuar.

PASO 2

Inserte el **cilindro** en el **bonete** hasta que haga tope contra las roscas de éste. Gire el **cilindro** para que pueda leerse la escala. Apriete el **tornillo del cilindro**.

PASO 3

Sitúe la **extensión del vástago** sobre éste y apriete cuidadosamente el **tornillo de la extensión del vástago**. Ajuste la posición del vástago de la válvula ligeramente por debajo del caudal mínimo que necesite (sólo en las series "S" y "M").

PASO 4

Afloje el **tomillo de la extensión del vástago** e inserte la misma hacia abajo contra el **cilindro**, sin mover el vástago. Vuelva a apretar el **tomillo de la extensión del vástago**. Con ello quedará fijado un tope para el mando.

PASO 5

Sitúe el **mando Vernier** en la **extensión del vástago** y alinee la marca de cero del **mando** con la del **cilindro**. Apriete el **tomillo del mando**. Compruebe si la válvula funciona correctamente.

Swagelok®

www.swagelok.com



Swagelok — TM Swagelok Company
© 2001 Swagelok Company
12-00
MS-CRD-0014S

Figura N° 47. Instrucciones de Montaje del Conjunto de mando del Vernier de las Válvulas Micrométricas