

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE UN FLUIDO PARA EL ENDULZAMIENTO
DEL GAS NATURAL EN LA ESTACIÓN DE FLUJO EL CARITO, ESTADO
MONAGAS**

Realizado por:

Carlos Javier Álvarez Guerra

Trabajo de Grado presentado ante la Universidad de Oriente como Requisito Parcial
para optar al Título de:

Ingeniero Químico

Barcelona, agosto de 2010

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE UN FLUIDO PARA EL ENDULZAMIENTO
DEL GAS NATURAL EN LA ESTACIÓN DE FLUJO EL CARITO, ESTADO
MONAGAS**

Asesor:

ING. HÉCTOR GUTIÉRREZ Ph.D

Asesor académico

Barcelona, agosto de 2010

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE UN FLUIDO PARA EL ENDULZAMIENTO
DEL GAS NATURAL EN LA ESTACIÓN DE FLUJO EL CARITO, ESTADO
MONAGAS**

Jurado calificador:

ING. HÉCTOR GUTIÉRREZ Ph.D

Asesor académico

ING. FIDELINA MONCADA M.Sc

Jurado principal

ING. ARTURO RODULFO M.Sc

Jurado principal

Barcelona, agosto de 2010

RESOLUCIÓN

DE ACUERDO AL ARTÍCULO 41 DEL REGLAMENTO DE TRABAJOS DE GRADO DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE: “LOS TRABAJOS DE GRADO SON DE EXCLUSIVA PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE Y SOLO PODRÍAN SER UTILIZADOS A OTROS FINES CON EL CONSENTIMIENTO DEL CONSEJO DE NÚCLEO RESPECTIVO, QUIEN LO PARTICIPARÁ AL CONSEJO UNIVERSITARIO”

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico principalmente a JEHOVÁ mi Señor, porque no soy fuerte por mi propia fuerza, sino por el Espíritu Santo que Él ha puesto en mí. Gracias Jesucristo, porque por medio de ti llegué al Padre.

A mi madre Oly Coromoto, porque ha sido mi motor, siempre ha creído en mi y nunca ha desmayado. Has sido el principal ejemplo de que todo en la vida es posible, siempre y cuando sea por medio de DIOS. Porque mereces cosechar frutos de tanta siembra, disfruta este trabajo.

A mi padre Lucas Ramón, porque ha puesto siempre su corazón por delante y me ha ayudado a ser una mejor persona. Gracias por todo tu apoyo y dedicación a lo largo de mi vida.

A mi novia Daniela Nazaret, porque has sido mi bastón y corazón. Me has hecho una mejor persona, me has defendido y has luchado por mí ante las adversidades. Tu amor y comprensión han sido fundamentales en mi vida, esto es para ti.

A mis hermanos Lucas Miguel, Vanessa Coromoto y Gabriela Isabel, mi abuela Margot, mi Mama Gladys y Carmencita, porque siempre se han preocupado por mi superación y nunca han escondido hacia mí un buen consejo o favor.

A la familia Figueroa del Corral, porque siempre han estado a mi lado alentándome. Su paciencia, consejos y apoyo me han sido de gran ayuda.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a JEHOVÁ mi DIOS porque abrió los cielos para que todo resultara excelente a pesar de los obstáculos que se presentaron. Te amo mi Señor.

A mi madre Oly Coromoto, porque fue fundamental durante el desarrollo de esta investigación al guiarme eficazmente en los aspectos conceptuales del trabajo. El empeño y la perseverancia fueron las mejores cualidades que me pudiste impartir a lo largo de esta experiencia. Te amo muchísimo mami.

A mi padre Lucas Ramón, porque su dedicación y paciencia resultaron invaluable durante la ejecución de la investigación. Tu preocupación y motivación me fueron de gran ayuda. Te amo papá.

A mi novia Daniela Nazaret, porque siempre tuvo una sabia palabra que decirme, y me apoyó y soportó en cada situación presentada. Gracias por no dejarme desmayar ni abandonar el barco. Te amo con todo mi corazón.

A mis hermanos Lucas Miguel y Vanessa Coromoto, y a mi tía Carmencita porque siempre me exhortaron a seguir adelante. Gracias por su dedicación y apoyo mientras estuve en apuros. Los amo mucho.

A mis abuelas Margot y Gladys, tío Julián, tía Luznadia y prima Ana María, porque siempre se preocuparon por el avance de la investigación y fueron de gran ayuda.

A Trini, don Víctor, Gaby y Víctor, porque siempre estuvieron atentos y preocupados por la culminación de este trabajo. Se logró el objetivo.

A mi asesor académico Héctor Gutiérrez, porque su preocupación y dedicación durante el desarrollo de cada etapa de este trabajo de investigación. Gracias por sus consejos.

A los jurados de este trabajo, los profesores Fidelina Moncada y Arturo Rodolfo, por su comprensión y paciencia durante la fase final de la tesis de investigación. Como también a los profesores Petra Martínez, Alexis Cova, Shirley Marfissi, Rayza Sánchez, Yraima Salas y demás profesores del Departamento de Ingeniería Química, por colaborar de una u otra forma en esta investigación, así como en mi formación profesional a lo largo de estos años.

A Carmen Martínez, Eleazer Salazar, Héctor Reyes, Carlos Veliz y Luis Goitte, por su gran apoyo y preocupación durante la obtención de los resultados de esta investigación.

A mis amigos Luis Miguel, Luis Daniel, Andrés, Carlos Gerardo, Armi, Laura, Karla Aleysa, Luis Carlos, Kelvin, Antonio, Cubano, Daniel, Pastelero, León, Cabeto, Yalimar, y todos mis panas que no me alcanza mencionar aquí, por el apoyo y anécdotas brindadas.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la capacidad de un fluido para remover el dióxido de carbono (CO_2) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) del gas natural de la Estación de Flujo Carito, mediante un proceso de endulzamiento. La disminución de estos contaminantes podría contribuir con la reducción de los gastos relacionados con el mantenimiento y reemplazo, de líneas de tuberías de producción y equipos deteriorados por corrosión, involucrados con la explotación de gas y petróleo. En función de ello se realizaron pruebas cromatográficas del gas natural agrio para su caracterización a partir de la composición química, se determinaron propiedades fisicoquímicas del fluido endulzante como contenido de sólidos, densidad y pH, así como los parámetros reológicos mediante un viscosímetro rotacional. El H_2S y el CO_2 se hicieron reaccionar químicamente con el fluido de endulzamiento en un reactor de alta presión, a distintas relaciones másicas de gas natural-fluido endulzamiento, calculando la eficiencia de la reacción a partir de la cromatografía del gas antes y después de la reacción química. El comportamiento reológico del fluido de endulzamiento fue pseudoplástico, y la eficiencia de remoción del mismo para el H_2S fue del 100% y para el CO_2 fue más del 97%.

CONTENIDO

| | |
|--|-----|
| RESOLUCIÓN | ii |
| DEDICATORIA | iii |
| AGRADECIMIENTOS | iv |
| RESUMEN..... | vi |
| CONTENIDO | vii |
| LISTA DE FIGURAS | ix |
| LISTA DE TABLAS | xi |
| NOMENCLATURA | xii |
| Capítulo 1 | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Reseña histórica de la empresa | 1 |
| 1.1.1 PDVSA Exploración, Producción y Mejoramiento | 1 |
| 1.1.2 PDVSA Manufactura y Mercadeo | 2 |
| 1.1.3 PDVSA Servicios..... | 2 |
| 1.2 Ubicación geográfica del campo en estudio..... | 2 |
| 1.3 Proceso de la Estación de Flujo Carito | 3 |
| 1.4 Planteamiento del problema..... | 4 |
| 1.5 Objetivo general | 5 |
| 1.5.1 Objetivos específicos | 5 |
| Capítulo 2 | 7 |
| MARCO TEÓRICO | 7 |
| 2.1 Antecedentes | 7 |
| 2.2 Gas natural | 8 |
| 2.2.1 Clasificación del gas natural | 8 |
| 2.2.2 Etapas del procesamiento del gas natural..... | 8 |
| 2.2.3 Características del gas natural..... | 12 |
| 2.3 Precauciones de seguridad | 17 |

| | |
|--|----|
| 2.3.1 Sulfuro de hidrógeno..... | 17 |
| 2.3.2 Dióxido de carbono..... | 18 |
| 2.4 Reacción química..... | 18 |
| 2.4.1 Estequiometría..... | 18 |
| 2.4.3 Conversión..... | 19 |
| 2.4.4 Selectividad..... | 19 |
| 2.5 Corrosión..... | 20 |
| 2.5.1 Ánodo..... | 20 |
| 2.5.2 Cátodo..... | 20 |
| 2.5.3 Contacto metálico..... | 20 |
| 2.5.4 Electrolito..... | 20 |
| 2.5.5 Corrosión por H ₂ S o corrosión ácida..... | 21 |
| 2.5.6 Corrosión por dióxido de carbono (CO ₂)..... | 21 |
| 2.5.7 Corrosión por efecto combinado de H ₂ S y CO ₂ | 24 |
| 2.6 Endulzamiento..... | 24 |
| 2.6.1 Aminas..... | 24 |
| 2.6.2 Proceso Benfield..... | 25 |
| 2.6.3 Secuestrantes..... | 25 |
| 2.7 Termoquímica..... | 26 |
| 2.7.1 Entalpía..... | 27 |
| 2.7.2 Entropía..... | 28 |
| 2.7.3 Energía libre de Gibbs..... | 28 |
| 2.7.4 Ley de Hess..... | 29 |
| 2.8 Viscosidad..... | 30 |
| 2.8.1 Viscosidad absoluta..... | 30 |
| 2.8.2 Viscosidad cinemática..... | 30 |
| 2.8.3 Fluidos newtonianos..... | 30 |
| 2.8.4 Fluidos no-newtonianos..... | 31 |
| 2.8.5 Influencia de la presión y la temperatura sobre la viscosidad..... | 34 |
| 2.8.6 Influencia del comportamiento reológico sobre el número de Reynolds..... | 35 |
| Capítulo 3..... | 38 |

| | |
|--|--------------------------------------|
| DESARROLLO DEL TRABAJO | 38 |
| 3.1 Metodología empleada..... | 38 |
| 3.1.1 Caracterización de las muestras de gas natural agrio..... | 38 |
| 3.1.2 Análisis fisicoquímico del fluido endulzante..... | 43 |
| 3.1.3 Cálculo de la espontaneidad de las reacciones químicas | 47 |
| 3.1.4 Determinación del comportamiento reológico del fluido de endulzamiento..... | 48 |
| 3.1.5 Análisis del efecto de la relación másica gas/fluido para el endulzamiento del gas natural | 52 |
| 3.2 Equipos, materiales, sustancias y herramientas | 59 |
| 3.2.1 Equipos..... | 59 |
| 3.2.2 Materiales..... | 59 |
| 3.2.3 Sustancias..... | 60 |
| 3.2.4 Herramientas de trabajo | 60 |
| Capítulo 4..... | 61 |
| DISCUSIÓN DE RESULTADOS,..... | 61 |
| CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... | 61 |
| 4.1 Caracterización del gas natural | 61 |
| 4.3 Factibilidad termodinámica de las reacciones de endulzamiento | 66 |
| 4.4 Comportamiento reológico del fluido de endulzamiento..... | 68 |
| 4.5 Eficiencia de remoción de H ₂ S y CO ₂ | 79 |
| 4.6 CONCLUSIONES | 86 |
| 4.7 RECOMENDACIONES..... | 87 |
| BIBLIOGRAFÍA | 109 |
| APÉNDICES..... | ¡Error! Marcador no definido. |
| Apéndice A | ¡Error! Marcador no definido. |
| Apéndice B..... | ¡Error! Marcador no definido. |
| Apéndice C..... | ¡Error! Marcador no definido. |
| Apéndice D | ¡Error! Marcador no definido. |
| Apéndice E..... | ¡Error! Marcador no definido. |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Ubicación geográfica de campo Carito en la zona norte de Monagas..... | 2 |
| Figura 1.2 Diagrama de proceso general de la Estación de Flujo Carito | 3 |
| Figura 2.1 Producción de gas desde yacimientos..... | 10 |
| Figura 2.2 Diagrama de fases líquido-vapor típico del gas natural..... | 13 |
| Figura 2.3 Corrosión por picadura debido al H ₂ S..... | 22 |
| Figura 2.4 Corrosión por tensión de ruptura debido al H ₂ S..... | 22 |
| Figura 2.5 Corrosión uniforme y por picaduras en tuberías de acero al carbono debido al CO ₂ | 23 |
| Figura 2.6 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos Newtonianos | 31 |
| Figura 2.7 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos Bingham..... | 33 |
| Figura 2.8 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos pseudoplástico..... | 33 |
| Figura 2.9 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos dilatantes | 34 |
| Figura 2.10 Fluido agitado por un impulsor | 36 |
| Figura 3.1 Esquema experimental para las pruebas de endulzamiento en el reactor de alta presión | 56 |
| Figura 4.1 Diagrama de fases líquido-vapor del gas natural proveniente de la Estación de Flujo Carito | 62 |
| Figura 4.2 Concentración de sólidos en función del tiempo..... | 64 |
| Figura 4.3 Energía libre de reacción entre los compuestos A, E y F, con el H ₂ S y el CO ₂ | 67 |
| Figura 4.4 Representación gráfica del esfuerzo de corte en función de la tasa de deformación para una concentración de 52,70% de sólidos | 69 |
| Figura 4.5 Representación gráfica del esfuerzo de corte en función de la tasa de deformación para una concentración de 36,89% de sólidos | 69 |
| Figura 4.6 Representación gráfica del esfuerzo de corte en función de la tasa de deformación para una concentración de 21,08% de sólidos | 71 |
| Figura 4.7 Representación linealizada de la viscosidad aparente en función de la tasa de deformación a 30 °C..... | 72 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.8 Representación linealizada de la viscosidad aparente en función de la tasa de deformación a 40 °C..... | 73 |
| Figura 4.9 Representación linealizada de la viscosidad aparente en función de la tasa de deformación a 50 °C..... | 73 |
| Figura 4.10 Gráfico de la reproducibilidad de los valores <i>observados</i> vs. valores <i>predichos</i> , del modelo general obtenido para la variable Ln(viscos aparente)..... | 77 |
| Figura 4.11 Superficie de respuesta viscosidad aparente vs. tasa de deformación y concentración de sólidos totales, a temperatura constante de 40 °C..... | 78 |
| Figura 4.12 Superficie de respuesta viscosidad aparente vs. concentración de sólidos totales y temperatura, a velocidad de agitación constante (300 rpm) del rotor del viscosímetro | 78 |
| Figura 4.13 Concentración molar de CO ₂ en el gas agrio y endulzado a cada relación másica estudiada..... | 81 |
| Figura 4.14 Concentración molar en ppm de H ₂ S en el gas endulzado a las condiciones estudiadas..... | 83 |
| Figura 4.15 %Eficiencia de remoción de CO ₂ a partir de la relación másica M_G/M_{FE} | 84 |
| Figura 4.16 %Eficiencia de remoción de CO ₂ a partir de la relación másica M_G/M_{FE} | 84 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1 Diseño experimental para el estudio reológico del fluido endulzante | 48 |
| Tabla 3.2 Condiciones establecidas en los experimentos con gas natural | 52 |
| Tabla 4.1 Composición, presión y temperatura del gas natural agio de la Estación de Flujo Carito | 61 |
| Tabla 4.2 Características del gas natural de la Estación de Flujo Carito | 63 |
| Tabla 4.3 Concentración de sólidos en el fluido de endulzamiento..... | 65 |
| Tabla 4.4 Densidad y pH del fluido de endulzamiento puro y diluido con agua..... | 65 |
| Tabla 4.5 Calores y energías libres de reacción entre los componentes del fluido de endulzamiento y el H ₂ S y el CO ₂ | 67 |
| Tabla 4.6 Viscosidad aparente del fluido de endulzamiento a las condiciones estudiadas | 70 |
| Tabla 4.7 Parámetros reológicos del fluido endulzante según las variables establecidas | 74 |
| Tabla 4.8 Regresión múltiple - Ln viscos aparente..... | 75 |
| Tabla 4.9 Número de Reynolds en función de la concentración de sólidos a 40 °C | 80 |
| Tabla 4.10 Valores de N_{Re} y pH de la solución de endulzamiento antes y después de la reacción química con los gases agrios | 81 |
| Tabla 4.11 % Eficiencia de remoción de H ₂ S y CO ₂ con el fluido endulzante..... | 83 |

NOMENCLATURA

Lista de términos

| | |
|--------------|--|
| A | Factor pre-exponencial según modelo de Arrhenius [Pa.s] |
| D_i | Diámetro del impulsor [cm] |
| E_a | Energía de activación según modelo de Arrhenius [J/gmol.K] |
| F_{PM} | Factor de corrección por peso molecular |
| GPM | Cantidad de líquidos recuperables por mil pie cúbicos estándar de gas [gal/MPCE] |
| GPM_i | Cantidad de líquidos recuperables por mil pie cúbicos estándar del componente i [gal/MPCE] |
| k | Índice de consistencia de flujo [Pa.s] |
| M_G/M_{FE} | Relación másica gas/fluido de endulzamiento |
| n | Índice de comportamiento de flujo |
| n' | Mol [gmol] |
| N | Velocidad de rotación [rpm] |
| N_{Re} | Número de Reynolds |
| P | Presión [psig] |
| P_c' | Presión pseudocrítica [psia] |
| P_c'' | Presión pseudocrítica corregida [psia] |
| P_{c_i} | Presión crítica del componente i [psia] |
| PM_{prom} | Peso molecular promedio del gas |
| PM_i | Peso molecular promedio del gas |
| P_{p_i} | Presión parcial del componente i [psig] |
| Pr' | Presión pseudoreducida |
| R | Constante de universal de los gases [0,082 L.atm/gmol.K] |
| T | Temperatura [°C o K] |
| T_c' | Temperatura pseudocrítica [K] |
| T_c'' | Temperatura pseudocrítica corregida [K] |
| T_{c_i}' | Temperatura crítica del componente i [K] |
| Tr' | Temperatura pseudoreducida |
| V | Volumen [cm ³] |
| VCI | Valor calorífico inferior gas [BTU/PCE] |
| VCI_i | Valor calorífico inferior del componente i [BTU/PCE] |
| VCS | Valor calorífico superior gas [BTU/PCE] |

| | |
|------------|---|
| VCS_i | Valor calorífico superior del componente i [BTU/PCE] |
| W_{gas} | Contenido de agua del gas [lbH ₂ O/MMPCE] |
| W_{HC} | Contenido de agua de los hidrocarburos [lbH ₂ O/MMPCE] |
| W_{HC}' | Contenido de agua de los hidrocarburos corregido [lbH ₂ O/MMPCE] |
| W_{H_2S} | Contenido de agua del sulfuro de hidrógeno [lbH ₂ O/MMPCE] |
| W_{CO_2} | Contenido de agua del dióxido de carbono [lbH ₂ O/MMPCE] |
| y_i | Fracción molar del componente i |
| Z | Factor de compresibilidad |

Lista de símbolos

| | |
|-------------------------|--|
| γ | Tasa de deformación [s ⁻¹] |
| $\square v / \square r$ | Variación de la velocidad a lo largo de la dirección radial [s ⁻¹] |
| ΔH_f° | Calor de formación estándar [kcal/gmol] |
| ΔH_r° | Calor de reacción estándar [kcal/gmol] |
| ΔG_f° | Energía libre de formación estándar [kcal/gmol] |
| ΔG_r° | Energía libre de formación estándar [kcal/gmol] |
| ε | Factor de corrección de temperatura por acidez [°R] |
| \emptyset | Grados de deflexión del vástago del viscosímetro [°] |
| μ | Viscosidad [Pa.s] |
| μ_a | Viscosidad a temperatura operacional y presión atmosférica [Pa.s] |
| ρ | Densidad [g/cm ³] |
| τ | Esfuerzo cortante [Pa] |
| τ_o | Esfuerzo cedente o de corte inicial [Pa] |
| η | Viscosidad aparente [Pa.s] |
| \square_{est} | Gravedad específica a condición estándar |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Reseña histórica de la empresa

Petróleos de Venezuela S.A (PDVSA), propiedad de la República Bolivariana de Venezuela, se encarga del desarrollo de la industria petrolera, petroquímica y carbonífera, así como de planificar, coordinar, supervisar y controlar, las actividades de sus divisiones tanto en Venezuela como en el exterior. PDVSA corresponde al sustento fundamental de la economía venezolana y por ello es considerada la principal empresa del país.

Desde su creación en 1976 PDVSA se ha convertido en una de las corporaciones energéticas más importantes del mundo. La empresa lleva adelante actividades en materia de exploración y producción para el desarrollo del petróleo y gas, crudo pesado y extrapesado de la Faja del Orinoco, entre otras acciones. Ocupa una destacada posición entre los refinadores mundiales, además de una red de manufactura y mercadeo que abarca Venezuela, el Caribe, Estados Unidos y Europa.

A través de la ley de nacionalización de la industria petrolera, el estado Venezolano, se ha reservado todo lo relativo a la exploración del territorio nacional en busca de petróleo, asfalto y demás hidrocarburos; a la explotación de yacimientos; a la manufactura o refinación; al transporte, almacenamiento y comercialización. PDVSA es responsable bajo la guía y supervisión del Ministerio del Poder Popular para la Energía y Petróleo de las operaciones de un considerable número de empresas, que previamente operaban como transnacionales. ^[1]

Actualmente PDVSA se encuentra constituida en tres grandes divisiones dedicadas a las actividades principales del negocio:

1.1.1 PDVSA Exploración, Producción y Mejoramiento

Es la división responsable del desarrollo de petróleo, gas y carbón. Está compuesta por las unidades de negocios: PDVSA Exploración, PDVSA Producción, PDVSA Faja, BITOR, CARBOZULIA y CVP.

1.1.2 PDVSA Manufactura y Mercadeo

División a cargo de la refinación de crudos, así como la manufactura de productos y su comercialización en el mercado nacional e internacional. También abarca las labores acerca de la comercialización del gas natural y cumple funciones de transporte marítimo. Está constituida por PDVSA Refinación y Comercio, PDV Marina y PDVSA Gas.

1.1.3 PDVSA Servicios

Es responsable por el suministro de servicios integrados, especializados y competitivos a toda la corporación. Su área de gestión incluye el suministro de bienes y materiales, servicios técnicos, consultoría y asesoría profesional, informática e ingeniería. Se encuentra integrada por PDVSA Ingeniería y Proyectos, PDVSA Administración y Servicios, Consultoría Jurídica y Asuntos Públicos.^[2]

1.2 Ubicación geográfica del campo en estudio

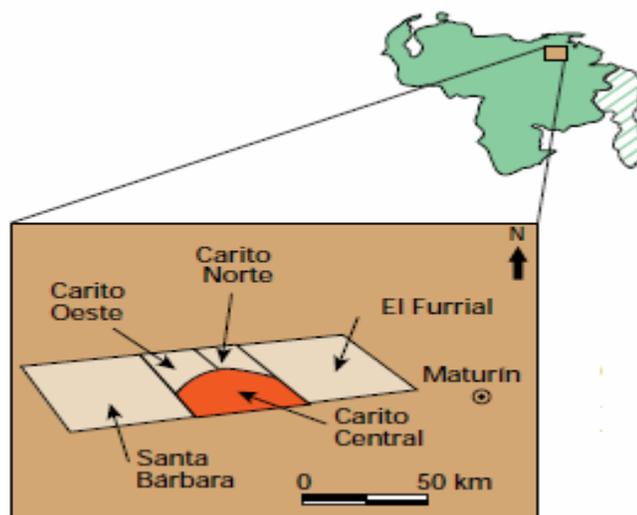


Figura 1.1 Ubicación geográfica de campo Carito en la zona norte de Monagas^[3]

El campo Carito se encuentra ubicado a unos 40 km al oeste de Maturín, capital del estado Monagas (figura 1.1). El campo está subdividido en tres áreas: Carito Norte, Carito Oeste y Carito Central. Estos campos y los demás de la zona como Santa Bárbara, El Furrial y Pirital, corresponden a los principales pozos del Distrito Norte del estado Monagas. Son explotados y controlados por medio de PDVSA Oriente, ubicados en Punta de Mata.

1.3 Proceso de la Estación de Flujo Carito

La Estación de Flujo Carito consiste en un tren de prueba que recibe la producción de varios pozos del campo Carito y Pirital. Básicamente consta de tres separadores trifásicos horizontales que operan a niveles de presión alta, media y baja (1.200, 450 y 60 psig, respectivamente), además de un tanque de almacenamiento de prueba (figura 1.2). La función de éste último es contabilizar la producción de un pozo a la vez, proveniente de los múltiples de presión de 1.200 y 450 psig, mientras que los separadores son parte de la producción de la estación de flujo, que disminuye progresivamente la presión de la corriente para retirar mayores cantidades de hidrocarburos livianos que se encuentran en el petróleo.

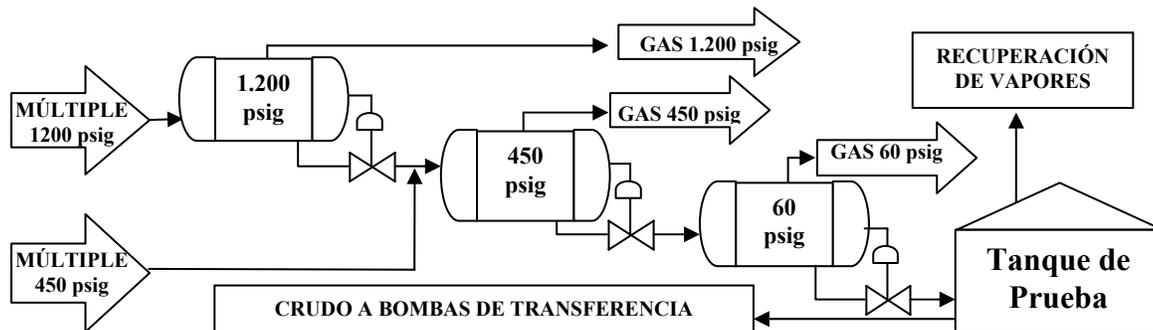


Figura 1. 2 Diagrama de proceso general de la Estación de Flujo Carito

El gas natural de alta presión obtenido es enviado directamente al tratamiento en el Complejo Operativo Musipán-Carito (Muscar), donde converge con el gas proveniente de otras estaciones de flujo y centros operativos, luego es endulzado y deshidratado, para enviarlo a las plantas de extracción y las plantas para inyección de gas de recuperación secundaria. Por otra parte, tanto el gas natural de presión media como el de baja, son enviados al Complejo Operativo Amana (COA), donde son comprimidos hasta 1200 psig y transportados al Complejo Muscar, para unirse a la corriente de proceso que se endulza y deshidrata.

El gas producido en esta zona es de alto contenido de líquidos (agua y condensado) y de gases corrosivos como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2), en un rango de concentraciones de hasta 80 ppm de H_2S y 8,45% molar de CO_2 , en ciertos pozos. Es por ello que existen instalaciones de tratamiento como el Complejo Muscar, para el acondicionamiento del gas a extracción y del gas a ventas (4 ppm de H_2S y 2% molar de CO_2).

La situación actual en Muscar es que el control de la especificación de H_2S se está llevando a cabo mediante la inyección en línea de un químico secuestrante (triazina) que consume químicamente el H_2S para alcanzar la especificación deseada, pero la demanda de este químico tóxico y su alto costo genera gastos elevados a PDVSA en materia de endulzamiento.

Debido a esta problemática resulta necesario desarrollar tecnologías nacionales de endulzamiento del gas natural, con alto grado de eficiencia en la remoción de los contaminantes agrios en el mismo, para así disminuir costos en la adquisición de sustancias secuestrantes que se utilizan en la actualidad.

1.4 Planteamiento del problema

Venezuela presenta un alto potencial gasífero debido a sus grandes reservas de gas natural, encontrados en yacimientos de gas libre o de gas asociado. Las reservas probadas superan los 170 billones de pie cúbicos estándar (PCE), por lo que la explotación del gas natural corresponderá a uno de los principales apoyos económicos para el país durante las próximas décadas.

El gas asociado proveniente del yacimiento junto con el petróleo se introduce en un separador primario que retira los componentes livianos de la corriente por el tope del mismo, los cuales son esencialmente metano e hidrocarburos más pesados. Además, esta corriente contiene concentraciones importantes de dióxido de carbono (CO_2), compuestos azufrados como sulfuro de hidrógeno (H_2S), sulfuro de carbonilo (COS), mercaptanos ($R-SH$), entre otros, que deben ser removidos para evitar problemas operacionales en los procesos posteriores a los cuales es sometido el gas natural, como el tratamiento o acondicionamiento, la extracción y el fraccionamiento de los líquidos del gas natural (LGN).

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2) son los principales contaminantes del gas natural, ya que disueltos en el agua contenida en el gas presentan un potencial corrosivo que compromete la integridad de las líneas de transmisión y distribución del gas, lo cual conlleva a reemplazos recurrentes de materiales y equipos, originando elevados gastos para la industria petrolera nacional. Asimismo, el H_2S contenido en el gas natural está sujeto a severas restricciones concernientes a la preservación del medio ambiente, por lo que se hace indispensable la remoción de dichos gases.

Actualmente el gas natural obtenido en muchos pozos presenta concentraciones de H_2S y CO_2 por encima de 20 ppm y 6% molar, respectivamente. Estos valores corresponden a las máximas concentraciones recomendables para su manejo en la zona oriental de Venezuela. Por lo que resulta necesario disminuir las

concentraciones de estos agentes contaminantes en el gas proveniente de pozos corrosivos por efecto combinado de H_2S y CO_2 , antes de enviar el gas a ser tratado mediante endulzamiento y deshidratación.

La pérdida parcial o total de tuberías, accesorios y equipos, por el carácter corrosivo del gas, así como el peligro que involucra su manejo por contener H_2S en altas concentraciones, hacen necesario mejorar las tecnologías actuales de procesamiento del gas natural, para disminuir el contenido de estos agentes corrosivos, durante las primeras etapas del proceso. Por lo tanto, el endulzamiento preliminar por medio de materiales selectivos como por ejemplo: *sulfatreat*, triazinas, y otros ya conocidos, disminuyen los costos asociados al mantenimiento correctivo por compra de tuberías, accesorios y equipos, y reducen los riesgos ocupacionales por la manipulación del gas agrio; como también mediante la utilización de nuevos materiales con potencialidades endulzantes y disponibles en el país.

La presente investigación se enfoca en el estudio experimental de un fluido de poca toxicidad, bajo condiciones de confidencialidad, para disminuir las concentraciones de componentes corrosivos en el gas natural, utilizando el gas natural de la Estación de Flujo Carito (PDVSA, estado Monagas), que presente concentraciones manejables de H_2S y CO_2 , a las condiciones de presión y temperatura operacionales. Se llevarán a cabo cálculos termoquímicos a dicho fluido para conocer la espontaneidad de las reacciones entre sus componentes activos con el H_2S y el CO_2 ; como también estudios reológicos al fluido para conocer su comportamiento con respecto a la temperatura y contenido de agua, experimentación a nivel de laboratorio entre el gas de muestra y el fluido de endulzamiento, y determinación de la eficiencia de remoción de dichos compuestos contaminantes.

En base a las consideraciones realizadas, se pueden plantear los objetivos del proyecto de la siguiente forma:

1.5 Objetivo general

Estudiar experimentalmente la capacidad de un fluido como endulzante del gas natural agrio de la Estación de Flujo El Carito, estado Monagas.

1.5.1 Objetivos específicos

1. Caracterizar por medio de análisis cromatográfico una muestra de gas natural agrio de la Estación de Flujo El Carito.

2. Realizar un análisis fisicoquímico (composición química y pH) del fluido endulzante.
3. Calcular la espontaneidad termodinámica de reacciones químicas entre los agentes activos del fluido de endulzamiento, con el H_2S y CO_2 presentes en el gas natural, a condiciones estándar de presión y temperatura.
4. Determinar el comportamiento reológico del fluido de endulzamiento, en función de la dilución y la temperatura, mediante un viscosímetro rotacional.
5. Analizar el efecto de la relación másica de gas natural/fluido de endulzamiento, a un valor constante de tiempo de reacción en un reactor de alta presión, sobre la eficiencia de remoción de H_2S y CO_2 en el gas de muestra.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

En el año 2004 Cardier y Quijada ^[4] realizaron un estudio experimental de las reacciones de corrosión ocurridas en muestras de petróleo y gas con altos contenidos de H₂S y CO₂, con gravas anticorrosivas. Ellos encontraron que la mitigación del H₂S fue del 99%; mas el CO₂ no reaccionó. En el presente trabajo se aplica parte de la metodología utilizada por Cardier y Quijada para llevar a cabo la experimentación a nivel de laboratorio.

Yoll R., et al ^[5], desarrollaron en el 2008, una tecnología de endulzamiento a partir de la preparación de pastillas de óxido de hierro en Venezuela. Esta iniciativa confiere importancia a la presente investigación, por la necesidad actual de contar con una tecnología elaborada a partir de materias primas nacionales que resulte más económica que las tecnologías importadas, en materia de endulzamiento del gas natural. Existe la necesidad de reducir los gastos de endulzantes a futuro, para de la producción de gas proyectada por el Plan Siembra Petrolera, la cual se estima en alrededor de 11,5 billones de PCD para el año 2012.

En 2009 Camaripano, Han, García y Marín, ^[6] seleccionaron pozos corrosivos en el campo San Joaquín del Área Mayor de Anaco, y determinaron el tipo de corrosión existente.

En la presente investigación se utiliza como referencia el gas proveniente de pozos con altas concentraciones de H₂S y CO₂ de San Joaquín, Área Mayor de Anaco, como evidencia de la problemática en la industria del gas en Venezuela, y de esta manera otorgar relevancia al estudio de tecnologías con nuevos fluidos de endulzamiento, como una alternativa de remoción de estos componentes corrosivos del gas natural en la industria nacional. Adicionalmente, Camaripano et al. evidenciaron el uso de triazinas en Venezuela para endulzar el gas natural, lo cual es indicativo de los elevados gastos de PDVSA en la adquisición frecuente de endulzantes.

2.2 Gas natural

Es una fuente de energía no renovable, resultado de una mezcla que contiene principalmente compuestos hidrocarbonados parafínicos con pequeñas cantidades de hidrocarburos nafténicos, olefinas y aromáticos. Puede presentar, como contaminantes, altas concentraciones de dióxido de carbono (CO_2) y sulfuro de hidrogeno (H_2S), como también de vapor de agua (H_2O) y trazas de compuestos azufrados como azufre elemental (S), sulfuro de carbonilo (COS), mercaptanos (R-SH), además de mercurio (Hg), arsénico (As) y radón (Rn), entre otros.

El gas natural se encuentra debajo del suelo en los intersticios de estructuras geológicas denominadas yacimientos, que además contienen agua y petróleo. Estos yacimientos son clasificados según el producto principal que contengan de la siguiente manera:

- **Gas asociado** (de baja relación gas natural/petróleo).
- **Gas libre** (alta relación de gas natural/petróleo).
- **Gas condensado** (con moderada relación gas natural/petróleo debido a la condensación retrógrada generada a presiones inferiores a la presión de rocío).

Debido a la existencia de agua en los yacimientos, se conoce que el gas se encuentra saturado con vapor de agua, por lo que generalmente el gas natural está humidificado.

2.2.1 Clasificación del gas natural

Dependiendo de su procedencia y composición, el gas natural puede clasificarse según el contenido de compuestos pesados y según el contenido de compuestos corrosivos.

2.2.1.1 Según el contenido de compuestos pesados

- **Gas rico** (alto contenido de propano e hidrocarburos más pesados (C_3+)).
- **Gas pobre** (de elevado contenido de metano (C_1) y etano (C_2)).

2.2.1.2 Según el contenido de compuestos corrosivos

- **Gas agrio** (con presencia significativa de CO_2 , H_2S y compuestos azufrados).
- **Gas dulce**, (de escaso contenido de CO_2 , H_2S y compuestos azufrados).^[7]

2.2.2 Etapas del procesamiento del gas natural

Durante el procesamiento del gas natural se requieren de varias instalaciones que consumen grandes cantidades de energía, y que están conectadas por largos tramos de

tuberías, equipos y accesorios. La figura 2.1 ilustra el esquema del procesamiento del gas natural, desde su obtención desde los pozos hasta su comercialización.

2.2.2.1 Obtención desde los pozos

Luego de la perforación, el gas y el petróleo generalmente fluyen de manera natural junto con el agua desde el pozo hacia la superficie, luego de la perforación, por medio de la alta presión que existe en el mismo. Estos fluidos son transportados desde cada pozo a un múltiple de producción, que se encuentra a la entrada de la estación de flujo correspondiente.

2.2.2.2 Estaciones de flujo

Una estación de flujo es un conjunto de equipos interrelacionados entre sí con el objeto de separar, almacenar temporalmente y bombear los fluidos provenientes de los pozos que convergen en ella. Las principales funciones de esta instalación son:

- Recolectar la producción de los diferentes pozos de una determinada área.
- Separar las fases líquidas y gaseosa del fluido multifásico proveniente de los pozos productores por medio de separadores.
- Medir la producción de petróleo, agua y gas de cada pozo productor.
- Proporcionarle al petróleo un sitio de almacenamiento provisional.
- Bombear el petróleo al terminal de almacenaje.

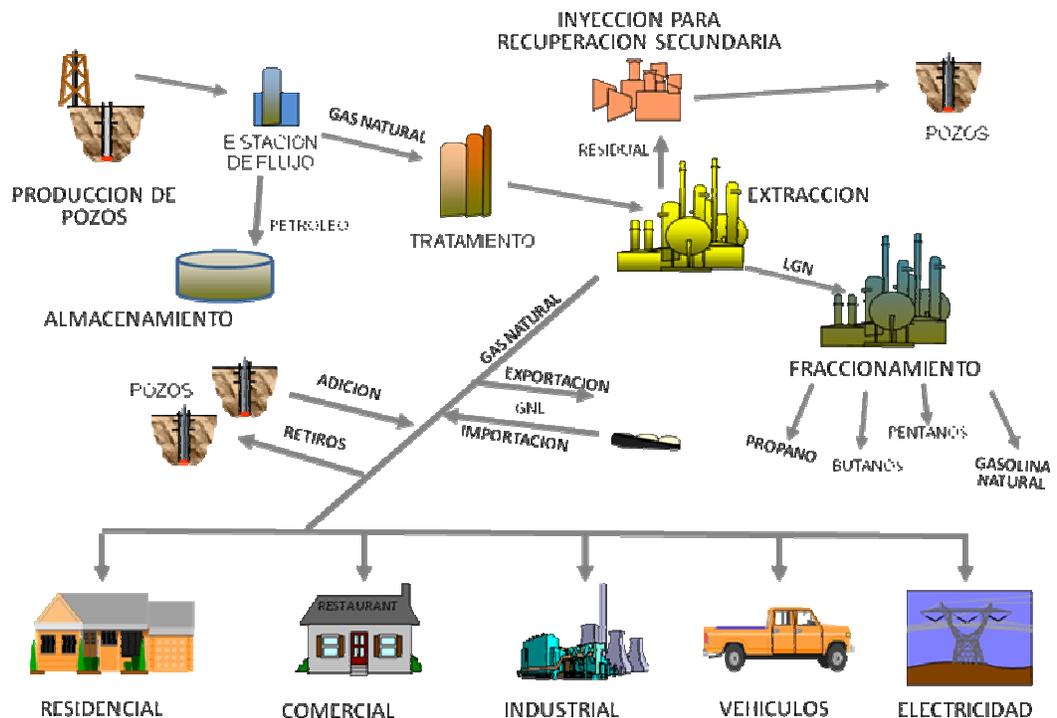


Figura 2. 1 Producción de gas desde yacimientos [8]

Cada tubería de flujo está conectada al múltiple por una válvula de control de flujo. También posee una válvula para tomar muestras de crudo y una de retención (tipo *check*). Esta válvula de retención impide que, en caso de rotura de la línea de flujo de un pozo, el crudo producido por los otros pozos regrese por la línea dañada y se derrame.

Se conocen como separadores primarios aquellos equipos donde se realiza la separación del gas y de los líquidos. Pueden trabajar a diferentes presiones, lo cual depende de la presión de la línea de flujo desde el pozo hasta la estación. Las funciones que debe cumplir un separador primario son:

- Permitir una primera separación entre los hidrocarburos, esencialmente líquido y vapor.
- Refinar el proceso de separación mediante la recolección de partículas líquidas atrapadas en la fase gaseosa, para evitar su arrastre con el gas de salida.
- Liberar parte de la fracción de gas en solución, que aún pueda permanecer en la fase líquida, para así obtener crudo libre de gas.
- Descargar por separado las distintas fases a fin de evitar que puedan volver a mezclarse.

El gas natural proveniente de yacimientos de gas libre es enviado directamente a las unidades de tratamiento, y no a las estaciones de flujo.¹⁹¹

2.2.2.3 Tratamiento de remoción de impurezas

El gas proveniente de la estación de flujo se lleva a las unidades de tratamiento para retirar los principales contaminantes del gas natural de la siguiente forma:

A. Endulzamiento

Proceso en el cual se retiran del gas cantidades importantes de compuestos sulfurados, H_2S y CO_2 , por medio de distintas tecnologías seleccionadas según los volúmenes de gas natural a tratar y las concentraciones de los contaminantes. Las tecnologías más comunes de endulzamiento son mediante aminas y soluciones de carbonato de potasio (K_2CO_3), para el H_2S y el CO_2 respectivamente.

B. Deshidratación

Etapas en la cual el contenido de agua saturada del gas se reduce, purificando el mismo y evitando el problema frecuente de condensación del agua, al variar las condiciones de presión y temperatura que se establecen en el gas, lo cual resulta clave durante la compresión del gas natural en las próximas etapas del procesamiento del gas. Las tecnologías más comunes para deshidratar el gas son mediante el uso de glicoles a alta presión y tamices moleculares, según las cantidades de agua a retirar por unidad de tiempo.

2.2.2.4 Extracción de LGN

Consiste en someter el gas natural rico libre de impurezas a condiciones criogénicas, con la finalidad de separar el gas metano seco, de los llamados “líquidos del gas natural” (LGN), integrados por etano, propano, butanos, pentanos, gasolina natural y nafta residual. Se lleva a cabo por medio de turboexpansores y torres desmetanizadoras, donde además se utilizan las líneas de tuberías para transportar gas natural comprimido. En la zona oriente de Venezuela el LGN extraído contiene solo trazas de etano, por lo que existe una torre desmetanizadora en las plantas de extracción que retira el etano contenido en gas.

El metano separado de la corriente de gas es comprimido en estas plantas y una parte es enviada a los demás sectores industriales y domésticos como gas de ventas, y otra parte se utiliza para inyectar gas a alta presión en los pozos que han perdido su presión natural, para llevar a cabo una recuperación secundaria de los mismos.

2.2.2.5 Fraccionamiento de LGN

El LGN proveniente de las plantas de extracción es fraccionado en torres de destilación, que van separando progresivamente los componentes más livianos de la mezcla de hidrocarburos. De esta forma se obtiene etano, propano, butanos, pentanos, gasolina natural y nafta residual con altas purezas que son almacenados de manera refrigerada y presurizada para ser comercializados a nivel nacional e internacional. La zona oriente de Venezuela no procesa etano en esta etapa por no recibir el mismo en la corriente de LGN.

En este nivel del proceso también se produce la mezcla de “gas licuado del petróleo” (GLP), que contiene propano y butanos y suele venderse a nivel nacional como suministro de gas combustible doméstico.^[10]

2.2.3 Características del gas natural

Las propiedades del gas natural corresponden a una medida de calidad del mismo al momento de compararlo con los valores establecidos en las normas correspondientes. Generalmente son determinadas a condiciones estándar, con la intención de comparar distintas fuentes de gas natural a temperatura y presión constante.

El análisis fundamental al caracterizar el gas natural corresponde a la determinación de la composición molar del mismo en base seca (libre de agua). El método común para ello es la cromatografía de gases según la normativa relacionada, la cual es establecida por organismos internacionales como ISO, ASTM, COVENIN, etc.

2.2.3.1 Punto crítico

Una vez conocida la composición molar del gas natural se puede determinar el diagrama de fases líquido-vapor del sistema multicomponentes establecido, mediante las propiedades termodinámicas de cada compuesto individual contenido en el gas y su proporción en el mismo. Dentro de este diagrama el punto crítico representa la condición de presión y temperatura a la cual la fase líquida y la fase gaseosa de la mezcla, se encuentran en equilibrio termodinámico sobre la curva de saturación. La figura 2.2 muestra el diagrama de fases presión vs temperatura típico del gas natural donde las condiciones de burbuja y de rocío se encuentran separados por el punto crítico **a**.

2.2.3.2 Cricondenbárico

Es la presión más alta a la cual el líquido y el vapor del sistema multicomponentes establecido por el gas natural, pueden existir en equilibrio. Por lo que si se aplica una

presión al sistema por encima de éste valor se tendrá la certeza de que no habrá condensación bajo distintas condiciones de temperatura. Corresponde al punto **b** en la figura 2.2.

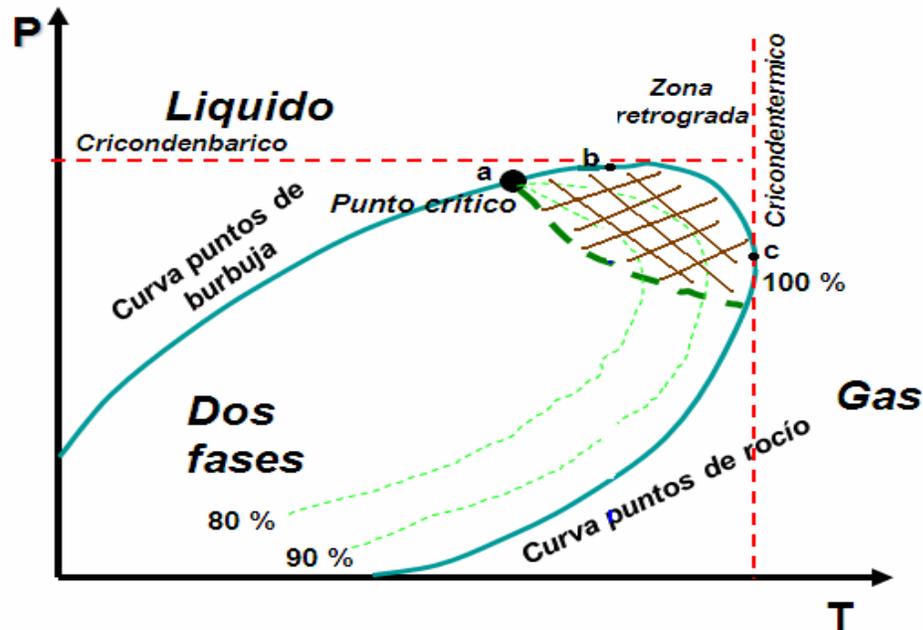


Figura 2.2 Diagrama de fases líquido-vapor típico del gas natural ^[11]

2.2.3.3 Cricudentérmico

Es la temperatura más alta a la cual pueden coexistir en equilibrio el líquido y el vapor del sistema multicomponentes, establecido por el gas natural. Por lo que si se establece una temperatura por encima de este valor, se tendrá la certeza de que no habrá condensación bajo distintas condiciones de presión. Se puede observar en el punto **c** de la figura 2.2

Generalmente entre el punto crítico y el cricudentérmico se establece la zona de condensación retrógrada, como se observa en la zona rayada de la figura 2.2 En ella ocurre la vaporización y la condensación del fluido de manera opuesta a lo esperado, es decir que la vaporización se lleva a cabo bajo disminuciones de temperatura y aumentos de presión; y la condensación ocurre según aumentos de temperatura y descensos de presión.

2.2.3.4 Peso molecular promedio

Establece la masa contenida por unidad de mol de gas a partir de su composición molar, por medio de la siguiente ecuación:

$$PM_{prom} = \sum y_i \cdot PM_i \quad (\text{Ec. 2.1})$$

2.2.3.5 Factor de compresibilidad

Es el parámetro (Z) que indica la desviación del comportamiento real del gas con respecto al ideal ($Z=1$), según la siguiente ecuación de estado:

$$PV = Zn'RT \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Dicho factor depende directamente de la naturaleza del gas y de las condiciones de presión y temperatura en las que se encuentra. Cuando se tiene gas natural agrio resulta necesario conocer el factor de compresibilidad, ya que el H_2S y el CO_2 pueden alterar significativamente el comportamiento ideal de dicho gas. Uno de los métodos para calcular Z es por medio de la figura A.1, a partir de las propiedades pseudoreducidas mediante las siguientes ecuaciones:

$$Tr' = \frac{T}{Tc'} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$Pr' = \frac{P}{Pc'} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$Tc' = \sum y_i \cdot Tci \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$Pc' = \sum y_i \cdot Pci \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Cuando se tiene gas natural agrio resulta necesario realizar ajustes en estas propiedades pseudocríticas debido a la presencia de H_2S y el CO_2 . Los ajustes se realizan por medio de la figura A.2 a través del factor ε , el cual corrige dichas propiedades pseudocríticas mediante las siguientes ecuaciones:

$$Tc'' = Tc' - \varepsilon \quad (\text{Ec. 2.7})$$

$$Pc'' = \frac{Pc' \cdot Tc''}{Tc' + y_{H2S} \cdot (1 - y_{H2S}) \varepsilon} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

las cuales se introducen en las ecuación 2.3 y 2.4 como propiedades pseudocríticas.

2.2.3.6 Contenido de agua

Cuantifica la presencia de agua saturada en el gas a las condiciones operacionales del gas, con respecto a la de la condición estándar. Típicamente se calcula según las cantidades de agua que aportan los hidrocarburos presentes en el mismo más el H₂S y el CO₂, por medio de la siguiente ecuación:

$$W_{gas} = y_{HC} \cdot W_{HC}' + y_{H_2S} \cdot W_{H_2S} + y_{CO_2} \cdot W_{CO_2} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

donde W_{HC} , W_{H_2S} y W_{CO_2} son determinados gráficamente según las figura A.3, A.4 y A.5, respectivamente. Teniendo en cuenta que para determinar el contenido de agua proveniente de los hidrocarburos debe realizarse una corrección por el peso molecular promedio a partir de la Figura A.3 según la siguiente expresión:

$$W_{HC}' = F_{PM} \cdot W_{HC} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

2.2.3.7 Contenido de hidrocarburos líquidos

Se obtiene calculando el volumen de líquidos recuperables en cierta cantidad de gas a condición estándar. Generalmente se expresa en “galones de líquido por mil pies cúbicos de gas” (GPM) y se refiere a la riqueza en líquidos que tiene el gas. El GPM del gas natural se calcula de la siguiente manera:

$$GPM = \sum y_i \cdot \rho_i \cdot t \quad (\text{Ec. 2.11})$$

incluyendo dentro del cálculo al etano y los más pesados. Un gas rico (GPM > 3) provee mayores retribuciones económicas debido al procesamiento del mismo, pero requiere de grandes cargas calóricas en los intercambiadores de calor y mayores costos. Un gas pobre requiere de temperaturas más bajas para producir altas eficiencias de recuperación de líquidos.

2.2.3.8 Gravedad específica

Contempla la masa que tiene el gas por unidad de volumen tomando como referencia la densidad que presenta el aire a condición estándar. Es por ello que la relación se lleva a cabo a una condición de presión y temperatura en común, y puede ser calculada según la siguiente ecuación:

$$\varphi_{est} = \frac{PM_{prom.GN}}{PM_{aire}} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Por lo general la gravedad específica del gas natural, depende directamente de su composición, no siendo mayor a uno; es decir, el gas natural es más liviano que el aire. Es por ello que generalmente el comportamiento físico del gas natural al fugarse es ascender hacia la atmósfera.

2.2.3.9 Valor calorífico superior

Corresponde a la energía total que libera una cantidad fija de combustible, cuando se lleva a cabo la combustión completa del mismo de la siguiente manera:



Generalmente, mientras más pesado es el combustible, mayor es la cantidad de energía liberada, por lo que en cuanto al gas natural se refiere, mientras el contenido de líquido sea relativamente alto, mayor será el valor calorífico superior. Puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$VCS = \sum y_i.VCS_i \quad (\text{Ec. 2.14})$$

2.2.3.10 Valor calorífico inferior

Es la energía neta que se obtiene de una cantidad fija de combustible, cuando se lleva a cabo la combustión completa del mismo, de la siguiente forma:



La diferencia fundamental con respecto al valor calorífico superior radica en la cantidad de energía que consume el $H_2O_{(l)}$ para producir $H_2O_{(g)}$. Por lo tanto el valor calorífico inferior cuantifica la energía que realmente se puede aprovechar del gas combustible que se dispone, pero no se acostumbra a especificar este parámetro en el gas natural, ya que la cantidad total de energía limita el contenido calórico del mismo. De todas maneras puede calcularse según la siguiente ecuación:

$$VCI = \sum y_i.VCI_i \quad (\text{Ec. 2.16})$$

2.2.3.11 Viscosidad

Es la resistencia que presenta el gas a fluir libremente, y suele ser usada en el dimensionamiento de equipos y líneas de transporte del gas; depende fundamentalmente de su composición, así como de las condiciones de presión y temperatura.

La viscosidad del gas natural a las condiciones de presión y temperatura operacionales se puede obtener a partir de la figura A.6, la cual requiere las propiedades pseudoreducidas operacionales del gas mediante las ecuaciones 2.3, 2.4, según el procedimiento descrito en la sección 2.2.4.5, así como la viscosidad a la temperatura de operación y presión atmosférica obtenida, según la figura A.7. Una vez determinado el valor de la relación μ/μ_a , se calcula la viscosidad a las condiciones operacionales mediante la siguiente expresión: ^[12]

$$\mu_{gas} = \alpha^f \cdot \mu_a \quad (\text{Ec. 2.17})$$

2.3 Precauciones de seguridad

2.3.1 Sulfuro de hidrógeno

Es un gas extremadamente tóxico que a concentraciones muy bajas puede provocar irritación sobre los ojos, nariz y garganta. El olfato humano puede detectar el olor a “huevos podridos” característico del H₂S en concentraciones tan bajas como 0,02 ppm. De todas maneras el sentido del olfato humano no puede ser utilizado para detectar concentraciones peligrosas de sulfuro de hidrógeno. Altas concentraciones y largas exposiciones disminuyen la sensibilidad del sentido del olfato hacia el H₂S. Las concentraciones requeridas para reaccionar con el cuerpo humano son:

- 10 ppm, como límite ante exposición prolongada.
- 10-100 ppm, por varias horas genera ligeros síntomas.
- 200-300 ppm, son las máximas concentraciones a las que puede ser inhalado sin ocasionar serios efectos, pero se produce irritación significativa en ojos y sistema respiratorio.
- 500-700 ppm, por 30 minutos es considerado como peligroso.
- 700-900 ppm, puede resultar fatal ante una exposición menor a los 30 minutos.
- Más de 1000 ppm, puede producir la muerte en minutos.

El H₂S es un compuesto altamente inflamable y puede realizar combustión con el aire a concentraciones desde 4,3% hasta 46% volumétrico. Los vapores de H₂S son

más pesados que el aire y pueden migrar distancias considerables hasta una fuente de ignición. ^[12] Puede recorrer hasta 4 km en 86 s. ^[13]

2.3.2 Dióxido de carbono

Gas inodoro e incoloro que es 50% más pesado que el aire y se puede originar a partir de la combustión completa de un combustible. No es inflamable, pero puede desplazar el oxígeno y crear una atmósfera deficiente en oxígeno que provoca sofocación. El principal peligro del CO₂ es la exposición al mismo en altas concentraciones, siendo desde 10% volumétrico en el aire dañino al ser humano, aunque a concentraciones de 3% volumétrico produce un efecto notable en el mismo. Debido a que el CO₂ es más pesado que el aire, su potencial dañino es considerable. ^[12]

2.4 Reacción química

Se entiende como un proceso en el que una sustancia (o sustancias) cambia para formar una o más sustancias nuevas. Son descritas por medio de ecuaciones químicas balanceadas de la siguiente manera:



donde el signo “mas” significa “reacciona con” y la flecha significa “produce”. La flecha separa al miembro izquierdo de la ecuación, donde se encuentran los reactantes (sustancias iniciales), y el miembro derecho de la ecuación, donde se encuentran los productos (sustancias nuevas). La letra mayúscula correspondiente identifica a cada uno de los compuestos o sustancias; la letra minúscula indica el coeficiente estequiométrico para que la reacción se encuentre balanceada en átomos, y entre los paréntesis se coloca el estado de la materia en el que se encuentra la sustancia (sólido, líquido, gaseoso, acuoso, etc.)

2.4.1 Estequiometria

La estequiometria no es otra cosa que el estudio cuantitativo de reactivos y productos en una reacción química, y dentro de ésta el coeficiente estequiométrico indica la cantidad de moles que relacionan a cada sustancia al reaccionar. Pero cuando los reactivos no se encuentran en cantidades estequiométricas exactas, el reactivo que se consume primero recibe el nombre de **reactivo limitante**, ya que la máxima cantidad de producto que se forma depende de la cantidad de este reactivo que había originalmente. Opuestamente, el **reactivo en exceso** se entiende como aquel que está

presente en mayor cantidad que la necesaria para reaccionar con la cantidad de reactivo limitante. ^[14]

2.4.2 Rendimiento de reacción

Se cree equivocadamente que las reacciones progresan hasta que se consumen totalmente los reactivos, o al menos el reactivo limitante. El rendimiento de una reacción química indica la cantidad que se pudo obtener del producto deseado con respecto a lo teóricamente posible, según la siguiente expresión:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{producto obtenido}}{\text{producto si reacciona todo el reactivo limitante}} \cdot 100 \quad (\text{Ec.2.19})$$

Esto quiere decir que la cantidad de producto que debiera formarse si todo el reactivo limitante se consumiera en la reacción, se conoce con el nombre de **rendimiento teórico** y es igual a 100%. Por lo que es evidente que siempre se cumplirá la siguiente desigualdad:

$$\text{Rendimiento real} \leq \text{Rendimiento teórico} \quad (\text{Ec. 2.20})$$

2.4.3 Conversión

Se entiende por conversión de un componente de la reacción, el cociente entre la cantidad transformada o convertida y la cantidad alimentada de ese componente inicialmente. Indica en cuánta proporción un componente cambió su estructura química para formar uno o varios productos. En términos de porcentaje puede calcularse de la siguiente forma:

$$\% \text{Conversión} = \frac{\text{Cantidad que reacciona}}{\text{Cantidad reactivo alimentado}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.21})$$

2.4.4 Selectividad

La selectividad hacia uno de los productos de reacción provee información importante sobre la competitividad de las reacciones que empleando los mismos componentes, conducen a productos que son diferentes al deseado. Estos productos indeseados se obtienen a partir de reacciones secundarias (formación de subproductos para obtener el producto deseado) y reacciones paralelas (formación de productos que compiten con la formación del producto deseado).

Entonces se entiende por selectividad hacia un producto, como el cociente entre la cantidad formada de producto deseado y la cantidad efectivamente transformada de uno de los reactantes empleados, diferenciándose de la conversión en la obtención de un producto en particular y no en cualquier producto. Para conocer la selectividad en porcentaje se aplica la siguiente ecuación: ^[15]

$$\%Selectividad = \frac{\text{Cantidad de producto deseado}}{\text{Cantidad de reactivo alimentado}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.22})$$

2.5 Corrosión

La corrosión se define como el deterioro de un material o daño de sus propiedades, debido a su interacción con el medio ambiente al cual está expuesto. En los metales, éste es un proceso electroquímico, debido a que ellos poseen electrones libres capaces de construir celdas electrolíticas en su interior. Para que ocurra la corrosión electroquímica deben existir los siguientes factores indispensables:

2.5.1 Ánodo

Es el área del metal donde ocurren las reacciones químicas de oxidación (anódicas). Se comporta como el electrodo que recibe los iones negativos y al cual llega el flujo de corriente eléctrica.

2.5.2 Cátodo

Es el área del metal donde ocurren las reacciones catódicas o reacciones de reducción. Se comporta como el electrodo que recibe los iones positivos y a partir del cual se origina el flujo de corriente eléctrica.

2.5.3 Contacto metálico

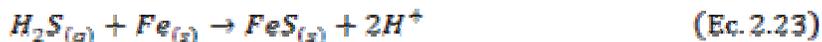
Es el medio por el cual los iones viajan del ánodo al cátodo. La función de la fuerza electromotriz existente es la de dirigir los electrones a través del medio, hacia el electrodo correspondiente. La dirección del flujo de electrones es opuesta a la dirección de flujo de la corriente.

2.5.4 Electrolito

Es toda aquella solución que permite la transferencia de carga en forma de iones entre el ánodo y el cátodo, puesto que se comporta como un conductor eléctrico. La abundancia de iones libres generalmente permite nombrar a un electrolito como un medio iónico.

2.5.5 Corrosión por H₂S o corrosión ácida

El gas H₂S disuelto en agua, aún en pequeñas cantidades, puede crear un ambiente muy corrosivo. Este tipo de ataque puede ser identificado por la formación de una capa negra (sulfuro ferroso) sobre la superficie metálica, según las siguientes reacciones químicas:



El acero es anódico al sulfuro ferroso, así que la corrosión continúa debajo de las incrustaciones del sulfuro, formando numerosas picaduras y grietas profundas subyacentes. El agrietamiento es usualmente debido a la fragilidad y concentración de tensión en las raíces de las picaduras. La figura 2.3 refleja una muestra de cómo el H₂S produce corrosión por picaduras sobre la superficie del acero de formas redondeadas, profundas, con paredes empinadas y bordes afilados. Las picaduras se interconectan usualmente en líneas largas, pero ocasionalmente son individuales y aisladas.^[16]

En la figura 2.4a se puede observar la corrosión por tensión de ruptura que provoca el H₂S; y en la figura 2.4b se aprecia cómo la corrosión suele agrietar la tubería hasta deteriorar su estructura y abrirse por completo.

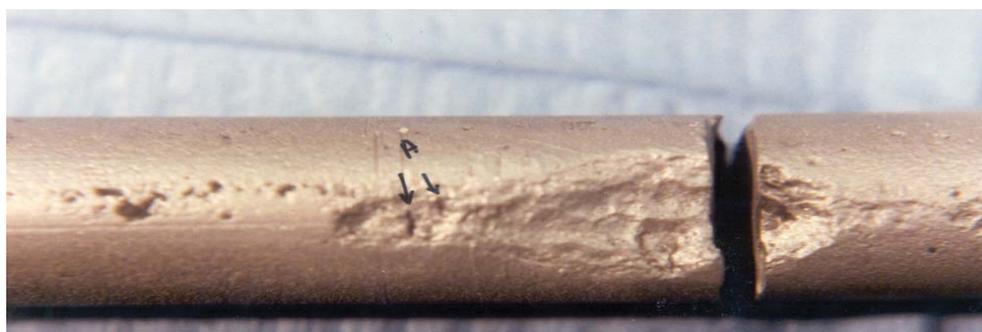
2.5.6 Corrosión por dióxido de carbono (CO₂)

La corrosión dulce o corrosión por CO₂ es frecuentemente asociada a los pozos de gas condensado y de petróleo. Este tipo de corrosión puede alcanzar velocidades teóricas de corrosión desde 1 hasta 10 m/año.

El mecanismo de corrosión por CO₂ envuelve toda una serie de reacciones químicas, en las cuales el ácido carbónico ataca el acero al carbono y desgasta progresivamente la tubería de la siguiente manera:



Figura 2.3 Corrosión por picadura debido al H_2S ^[17]

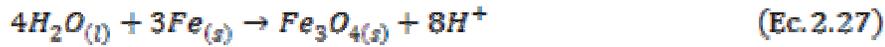
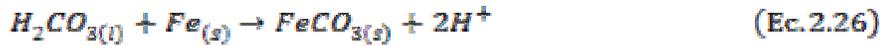


(a)



(b)

Figura 2.4 Corrosión por tensión de ruptura debido al H_2S ^[17]



La capa de carbonato de hierro formada como producto de corrosión (ecuación 2.26) retarda la velocidad de corrosión cuando no es removida de la superficie del metal. De esta manera, la capa compacta debido a la formación de carbonato de hierro ofrece protección al medio alcalino, mediante la formación de una barrera entre el medio corrosivo y la superficie expuesta al mismo. ^[18]

En las figuras 2.5a y 2.5b se ilustra el efecto del CO₂ causando corrosión uniforme sobre una tubería. Las bases de las picaduras estarán llenas de escamas de FeCO₃, de color gris que se adhiere de manera suelta o muy firme dependiendo de la temperatura de operación del proceso. La figura 2.5c muestra picaduras sobre un tubo de acero debido al daño por CO₂.

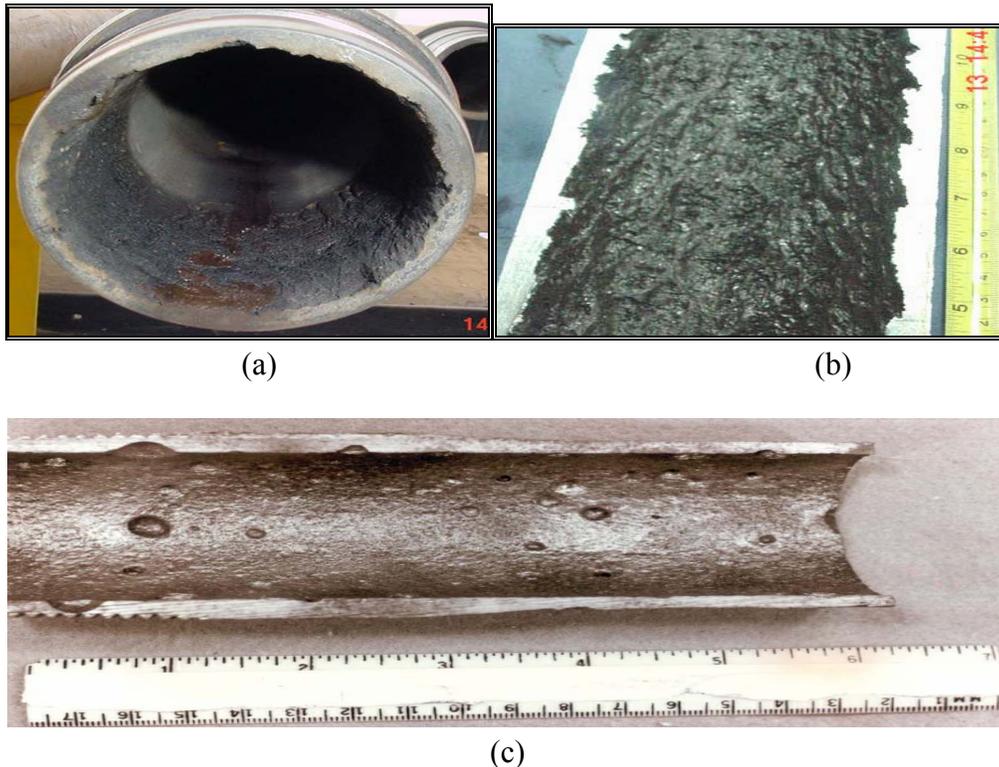


Figura 2.5 Corrosión uniforme y por picaduras en tuberías de acero al carbono debido al CO₂ ^[17]

2.5.7 Corrosión por efecto combinado de H₂S y CO₂

Por lo general, el fluido proveniente de los yacimientos no solo viene contaminado con un agente corrosivo, sino que usualmente presenta concentraciones variables de CO₂ y H₂S. Por ello, antes de determinar el comportamiento corrosivo en un sistema, se considera importante definir cuál de los tipos de corrosión (por CO₂ o por H₂S) es el predominante. La relación entre las presiones parciales de CO₂ y H₂S, conocida como criterio de Kane, corresponde a un indicativo que permite determinar el tipo de corrosión predominante en el gas natural de la siguiente manera: ^[16]

$$\frac{P_{P_{CO_2}}}{P_{P_{H_2S}}} > 200 \quad \text{Corrosión por } CO_2 \quad (\text{Ec. 2.28})$$

$$\frac{P_{P_{CO_2}}}{P_{P_{H_2S}}} < 200 \quad \text{Corrosión por } H_2S \quad (\text{Ec. 2.29})$$

2.6 Endulzamiento

El proceso que consiste en remover el H₂S y el CO₂ en las corrientes de gas natural, así como de otros compuestos azufrados, se conoce como endulzamiento. Es fundamental para reducir la corrosión, y en muchos casos es necesario desde un punto de vista de salud y seguridad. Existen varias tecnologías de endulzamiento se basan fundamentalmente en un principio de reacción química (secuestrante), absorción o adsorción física, con la finalidad de llevar las concentraciones de H₂S y CO₂ a las especificaciones de venta, que se encuentran por debajo de 4 ppm para el H₂S.

Los primeros procesos utilizados para remover H₂S del gas natural consistieron en el empleo de hornos que habían sido diseñados para tratar coque y otros gases comerciales. Aunque estos procesos eran útiles en varias aplicaciones, el aumento en los volúmenes de gas, altas presiones y altas concentraciones de H₂S (condiciones comunes en el gas natural) propició el desarrollo de nuevos procesos de endulzamiento. Actualmente existen varios procesos de endulzamiento, en los que la selección de la tecnología depende fundamentalmente de los volúmenes de gas y las concentraciones de H₂S presentes en el mismo.

2.6.1 Aminas

El tratamiento con aminas fue desarrollado con el fin de satisfacer la necesidad de endulzar el gas natural y corrientes de gas en refinerías. Por muchos años el proceso con aminas era la única opción disponible para el ingeniero en gases en la selección de la tecnología de endulzamiento del gas natural.

Entre las más comunes se encuentran las alcanolaminas como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA). Las alcanolaminas son solventes químicos que absorben y reaccionan muy bien con el H₂S y CO₂ a presiones altas y bajas temperaturas. Generalmente se emplean en base acuosa y no reaccionan con el COS y los R-SH.

2.6.2 Proceso Benfield

Una patente alemana creada en 1904 consistió en un proceso para absorber CO₂ en una solución caliente de carbonato de potasio (K₂CO₃), para luego retirarlo de la solución por medio de disminución de presión sin calentamiento adicional. El proceso Benfield también es conocido como el proceso con K₂CO₃ y en la actualidad se encuentra disponible en muchos licenciantes de tecnologías.

El proceso Benfield suele ser aplicado como una tecnología de endulzamiento económica para gases con contenidos moderados y altos de componentes agrios de la siguiente manera:



Su capacidad endulzante (principalmente hacia el CO₂), le ha dado cabida a mucha investigación y desarrollo con la finalidad de mejorar el proceso.

2.6.3 Secuestrantes

Corresponde a un compuesto, sustancia o medio capaz de remover un determinado contaminante mediante una reacción química, con el fin de satisfacer ciertas expectativas de un producto. Es importante enfatizar que la reacción de secuestro es frecuentemente parte de un proceso global en el cual se ha encontrado deseable incrementar o inhibir una reacción influenciada por un ión metálico.

Los óxidos metálicos fueron realmente los primeros secuestrantes usados por la industria para remover el H₂S del gas natural. La tecnología inicial se enfocó en el uso del óxido de hierro como componente activo del sistema de secuestro. La esponja de hierro y las virutas de madera impregnados con óxido de hierro son las tecnologías más viejas usadas todavía hoy día. Cabe señalar también que el secuestrante gastado contiene sulfuro de hierro, el cual, de ser expuesto al aire, puede crear una combustión espontánea. Hoy día, para evitar este peligro, la industria ha venido usando secuestrantes sólidos basados en compuestos ferrosos granulados.

Particularmente, se utilizan para transferir o secuestrar el H₂S presente en el gas cuando las concentraciones de éste son relativamente bajas. Esto se debe a los elevados costos asociados para obtenerlos y operarlos, así como la tendencia existente de ser no regenerables.

2.6.3.1 Propiedades

Para las sustancias secuestrantes deben tomarse en cuenta varias propiedades como: baja toxicidad, estable al almacenarse, selectivo al H₂S y CO₂, bajo costo, poco olor, costos mínimos en la disposición del desecho, etc.

Los costos de la disposición del desecho formado suele ser la causa que aporta mayor gasto durante el uso de los químicos secuestrantes. Se debe principalmente a que como se puede observar en las ecuaciones 2.32, 2.33 y 2.34, la conversión de H₂S_(g) a H₂O_(l) es generalmente equimolar, por lo que se requerirá mayor inversión en la consecuente deshidratación del gas tratado.

2.6.3.2 Tipos de secuestrantes

Los principales tipos de secuestrantes son: ^[19]

- Compuestos basados en aminas, como las triazinas (reaccionan selectivamente con el H₂S).
- Soluciones con nitratos.
- Lechos fijos (ZnO, Fe₂O₃, entre otros.), mediante las reacciones:



2.7 Termoquímica

Se puede definir como la rama de la fisicoquímica que estudia los cambios de energía calórica que acompañan a las reacciones químicas. Cuando se determina el calor de reacción, se conoce la cantidad de calor liberada o absorbida en una reacción a la misma temperatura de los reactantes. Si en la reacción química se produce absorción de energía se denomina endotérmica, y si por el contrario hay liberación de energía se denomina exotérmica.

2.7.1 Entalpía

En cualquier sistema determinado, en el que la presión se mantiene constante durante un proceso o cambio de estado, se define la entalpía como el cambio de energía calórica que experimenta ese sistema; y es una propiedad extensiva que se basa en la siguiente definición:

$$H = U + PV \quad (\text{Ec. 2.35})$$

Cuando se lleva a cabo una reacción química a presión y volumen constantes, el calor de reacción viene dado por la diferencia de entalpía de la reacción ($\Delta H_{\text{reacción}}$) entre la de los productos y la de los reactantes; lo que significa que al ser positivo, corresponde a una reacción endotérmica, y si es negativo corresponde a una reacción exotérmica.

2.7.1.1 Calor estándar de formación

También conocido como calor de formación de un compuesto (ΔH_f°) equivale al cambio de entalpía que resulta de la formación de un mol de compuesto, a partir de sus elementos a condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 25°C). Si un elemento existe en más de una forma en condición estándar, se utiliza la forma más estable del elemento para la reacción de formación, y se le asigna una energía de formación igual a cero a dicha forma, a cualquier temperatura.

Para una reacción química a partir de los calores estándar de formación de los compuestos involucrados, se puede calcular el calor de reacción estándar mediante la ecuación:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta H_f^\circ(\text{reactantes}) \quad (\text{Ec. 2.36})$$

Si se quiere conocer el calor de reacción a temperaturas distintas a la estándar (298 K) se utiliza la siguiente ecuación:

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(298\text{ K}) + \int_{298\text{ K}}^T \Delta C_p^\circ(T) dT \quad (\text{Ec. 2.37})$$

por lo que resulta indispensable el conocimiento de funciones del calor específico (C_p) con respecto a la temperatura (T), para cada uno de los compuestos involucrados en la reacción.^[14]

2.7.2 Entropía

La entropía corresponde a una medida de desorden que logra predecir la aleatoriedad de un sistema. A partir de la segunda ley de la termodinámica se entiende que un proceso espontáneo tiende a aumentar la entropía en el sistema, y que si un proceso se lleva a cabo de una manera equilibrada, la entropía puede mantenerse constante en dicha trayectoria (isentropico). Es una propiedad extensiva que surge de la definición:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Ec. 2.38})$$

donde S corresponde a la entropía y Q es la transferencia de calor en el proceso. Además, la entropía es una propiedad de estado que puede ser expresada en términos absolutos basándose en que para sistemas químicamente puros, sin defectos estructurales en la red cristalina, de densidad finita, y a la temperatura del cero absoluto (0K), la entropía es nula ($S=0$).^[20]

2.7.2.1 Entropía estándar

Corresponde al valor absoluto de la entropía de un compuesto a condiciones estándar; por lo general es utilizado para conocer la entropía estándar de una reacción química según la siguiente ecuación:

$$\Delta S_r^\circ = \sum nS^\circ(\text{productos}) - \sum mS^\circ(\text{reactantes}) \quad (\text{Ec. 2.39})$$

donde el criterio de espontaneidad indica que mientras la reacción se lleve a cabo, y se produzcan mayor cantidad de moléculas en el proceso, el $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ aumentará su magnitud.

2.7.3 Energía libre de Gibbs

Se entiende como la energía disponible para realizar un trabajo; su nombre se debe a uno de los fundadores de la termodinámica **Josiah Willard Gibbs** (1839-1903), y es una propiedad de estado que se basa en la definición:

$$G = H - TS \quad (\text{Ec. 2.40})$$

donde G es la energía libre de Gibbs. Cuando un proceso se lleva a cabo a temperatura constante se tiene que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ec. 2.41})$$

por lo que puede apreciarse que para el cambio energético en un proceso, la energía libre de Gibbs resulta del total de la energía del sistema (ΔH) menos la energía que inevitablemente no puede aprovecharse según la segunda ley de la termodinámica ($T\Delta S$).

2.7.3.1 Energía libre estándar de formación

La energía libre estándar de reacción (ΔG_r°) es el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar. Una de las maneras en la que se puede calcular, es partiendo de las energías libres de formación de cada compuesto mediante la siguiente forma:

$$\Delta G_r^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{productos}) - \sum m\Delta G_f^\circ(\text{reactantes}) \quad (\text{Ec. 2.42})$$

donde el término ΔG_f° es la energía libre estándar de formación de un compuesto, es decir, el cambio de energía libre que ocurre cuando se sintetiza 1 mol de compuesto a partir de sus elementos, los cuales se encuentran en estado estándar.

Semejante a la entalpía de formación estándar, se define la energía libre estándar de formación para cualquier elemento, en su forma estable a cualquier temperatura, como cero. Por lo que el ΔG_r° para una reacción química de formación de un compuesto a partir de sus elementos estables, resulta igual que el ΔG_f° de ese producto formado.

Si en una reacción química en particular se libera energía útil ($\Delta G < 0$), este hecho por sí solo garantiza que la reacción es espontánea en el sentido directo de la misma. La utilidad de esta función termodinámica permite predecir si una reacción se puede llevar a cabo a condiciones fijas, sin necesidad de llevar a cabo la experimentación de la reacción. Para una cierta reacción química es posible que a condiciones estándar la reacción no sea espontánea, y que a distintas condiciones sí lo sea, y viceversa, pero por lo general el término ΔG_r° contribuye mucho en el cálculo de la energía útil de una reacción química, por representar cómo la naturaleza de los compuestos involucrados en la reacción pueden interactuar química y termodinámicamente entre ellos.

2.7.4 Ley de Hess

Una manera conveniente para organizar varias reacciones químicas en una sola, puede ser por medio de la Ley de Hess, la cual establece que la suma de varias ecuaciones químicas resulta en una ecuación neta. Esta ley contempla que la energía

de reacción es producto de la sumatoria de energías de las ecuaciones individuales. Existen dos reglas en su aplicación sobre las ecuaciones individuales:

- Si la ecuación química es invertida, el signo de la energía (ΔH_r° y ΔG_r°) se invierte también.
- Si los coeficientes son multiplicados, multiplicar por el mismo factor. Por lo tanto puede aplicarse para el cálculo de los ΔH_r° y ΔG_r° , así como a todas las magnitudes de energía involucradas en una reacción química. ^[14]

2.8 Viscosidad

2.8.1 Viscosidad absoluta

Es una medida de la resistencia que ofrece un fluido a moverse, y tiene como unidad de medición común el **Poise (P)**, aunque con el fin de reconocer pequeñas variaciones de la viscosidad, su valor se expresa también en **centiPoise (cP)**. Por lo general a medida que los fluidos son más densos y pesados son más viscosos, además puede reducirse mediante calentamiento, así como por procesos llamados reductores de viscosidad.

2.8.2 Viscosidad cinemática

Se obtiene como cociente de la viscosidad dinámica (o absoluta) y la densidad que son características del fluido a las condiciones en las que se encuentra. Presenta una dimensión de difusividad que normalmente es expresado en m^2/s , o en **centistokes (cSt)**.

2.8.3 Fluidos newtonianos

Se denominan así aquellos fluidos que cumplan con la *ley de Newton*, la cual enuncia que el esfuerzo cortante por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la tasa de deformación, según la siguiente ecuación:

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (\text{Ec. 2.43})$$

en la que el término γ depende fundamentalmente de la geometría del sistema en el que se lleva a cabo la tasa de deformación al fluido. Cuando la tasa de deformación ejercida hacia el fluido se lleva a cabo por medio de un dispositivo rotacional se tiene que:

$$\gamma = -\frac{\partial v}{\partial r} \quad (\text{Ec. 2.44})$$

en el caso de una geometría cilíndrica. Todos los gases y la mayor parte de los líquidos sencillos se comportan de acuerdo a la ecuación 2.43, en la que la viscosidad es independiente de la tasa de deformación, y tiende a disminuir en función de la temperatura. La figura 2.6 ilustra el comportamiento del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación que sufre el fluido.

2.8.4 Fluidos no-newtonianos

Son aquellos fluidos que se desvían del comportamiento establecido en la *ley de Newton*. El estudio de este tipo de fluidos es estudiado de manera más amplia por medio de una rama de la ciencia denominada *reología*, es decir, “la ciencia del flujo y la deformación”. Los fluidos que obedecen a este comportamiento no ideal son esencialmente las pastas, suspensiones, polímeros de alto peso molecular, entre otros. [21]

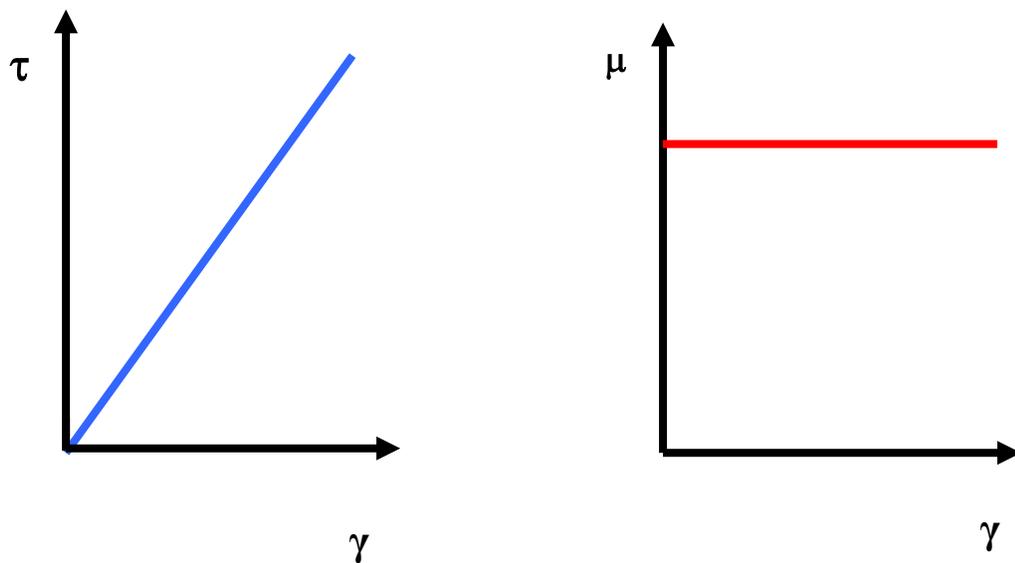


Figura 2.6 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos Newtonianos

Los fluidos no-newtonianos no presentan como tal una viscosidad absoluta, sino una viscosidad aparente η ya que ésta depende de la tasa de deformación a la cual es sometido el fluido, obteniéndose:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Ec. 2.45})$$

Pero debido a la relación directa de η con respecto a las demás variables de la ecuación 2.45, generalmente se obtienen correlaciones empíricas de esfuerzo de corte

con respecto a la tasa de deformación (análogamente a los fluidos newtonianos), y se determina el comportamiento característico.

Típicamente los datos necesarios para construir estas gráficas se obtienen a partir de viscosímetros o reómetros. Una de las opciones efectivas para el tratamiento de los datos involucra al modelo matemático general para los fluidos no-newtonianos de **Herschel Bulkley**, el cual indica que:

$$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma}^n \quad (\text{Ec. 2.46})$$

por lo que se requieren los parámetros reológicos para obtener la ecuación característica que define el comportamiento de la viscosidad en función de la tasa de deformación. Se puede observar que cuando $\tau_o = 0$ y $n = 1$, el modelo matemático se convierte en la ecuación 2.43 siendo $k = \mu$.^[22]

2.8.4.1 Bingham

Se trata de un fluido que permanece rígido mientras el esfuerzo de corte es menor a un determinado valor de esfuerzo de corte inicial (o cedente) τ_o , y que al vencer al mismo, el fluido se comporta como un fluido newtoniano. Este modelo ofrece bastante exactitud para muchas pastas y suspensiones finas, aunque el mejor ejemplo para este tipo de fluido es la salsa de tomate, en la cual el esfuerzo inicial no permite que la salsa empiece a fluir hasta que la botella sea agitada o empujada. La figura 2.7 ilustra el comportamiento típico de un fluido Bingham.^[21]

2.8.4.2 Pseudoplástico

Fluido que desarrolla una disminución de la viscosidad en función del aumento de la tasa de deformación. Es probablemente el fluido más común entre los del tipo no-newtoniano, en el cual se incluyen como ejemplos a las pinturas, emulsiones, suspensiones de muchos tipos, entre otros. Se caracterizan por no presentar un esfuerzo de corte inicial ($\tau_o=0$) y en el que n resulta menor que la unidad; por consiguiente, la desviación de n con respecto a la unidad representa el grado de desviación que exhibe el fluido en relación con el comportamiento newtoniano. La figura 2.8 representa la característica reológica típica de los fluidos pseudoplásticos.

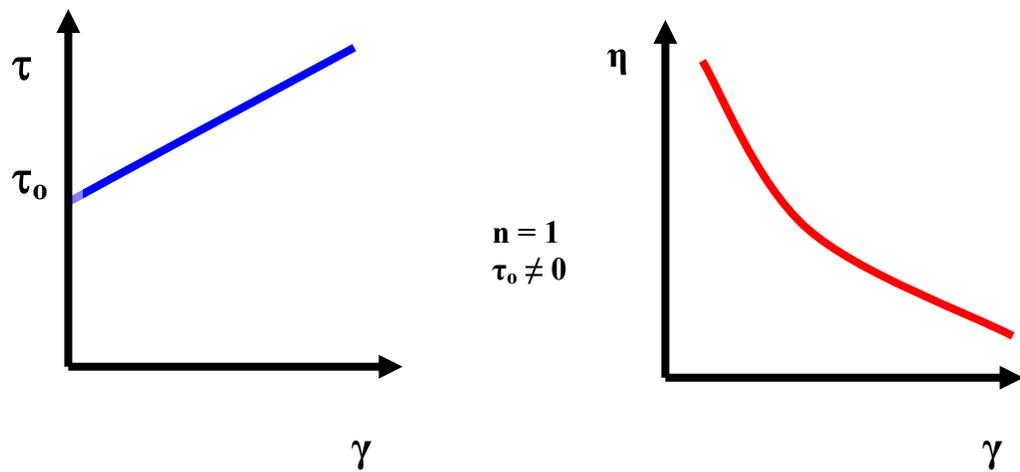


Figura 2.7 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos Bingham

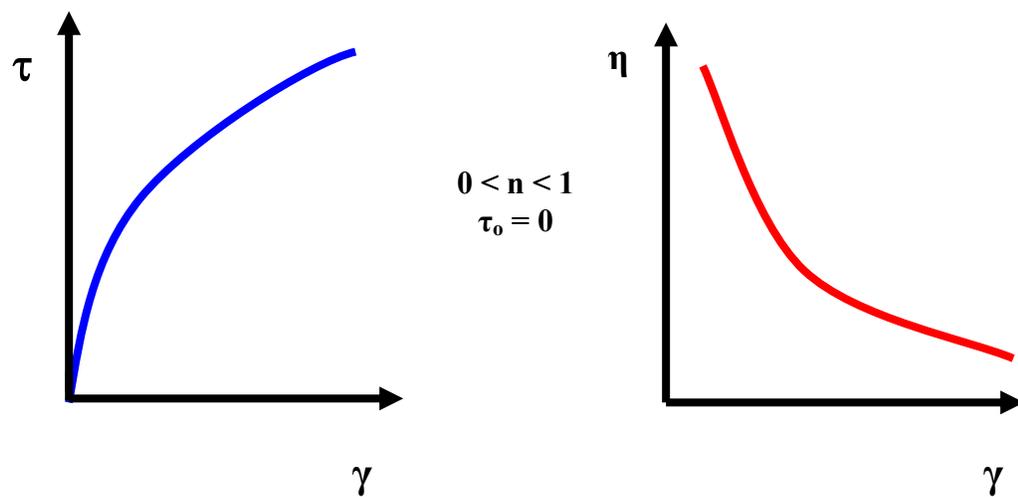


Figura 2.8 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos pseudoplástico

2.8.4.3 Dilatante

Corresponde a un fluido que experimenta un aumento de la viscosidad con el incremento de la tasa de deformación. Es poco común entre los fluidos no-newtonianos, pero el efecto dilatante suele observarse en fluidos que contienen altos niveles de sólidos desfloculados, tales como lodos de perforación y de arcilla, mezclas de agua/arena y componentes del caramelo. No presentan esfuerzo de corte inicial ($\tau_0=0$) y el índice n resultante es mayor que la unidad; por lo que al igual que el pseudoplástico, la desviación de n con respecto a la unidad representa el grado de desviación que presenta el fluido en comparación con el comportamiento newtoniano. La figura 2.9 muestra el comportamiento reológico de los fluidos dilatantes.^[22]

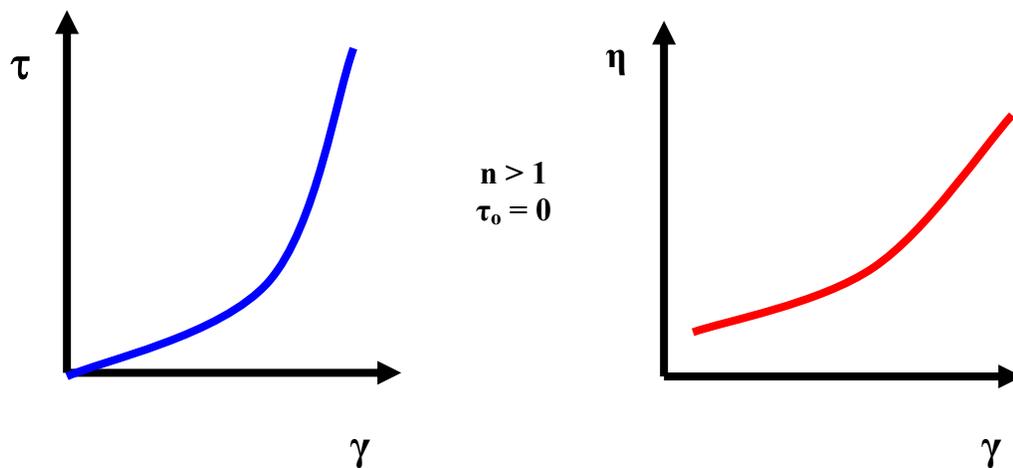


Figura 2.9 Representación gráfica del esfuerzo de corte y la viscosidad en función de la tasa de deformación para fluidos dilatantes

2.8.5 Influencia de la presión y la temperatura sobre la viscosidad

La estrecha relación que existe entre la viscosidad y las condiciones en las que se encuentra el fluido, conllevan a la necesidad de realizar un buen control sobre estas variables a la hora de tomar datos experimentales con un viscosímetro o reómetro.

Las viscosidades de la mayoría de los líquidos no son afectadas por presiones moderadas pero se han encontrado grandes incrementos a presiones sumamente elevadas. Por ejemplo la viscosidad del agua a 10.000 atm es el doble que a 1 atm. Compuestos de mayor complejidad exhiben un aumento en la viscosidad de varios órdenes de magnitud sobre el mismo intervalo de temperatura. Sin embargo la viscosidad de los gases puede aumentar o disminuir con la presión. A continuación se describen las condiciones generales que predominan en la influencia de la presión y la temperatura sobre la viscosidad de un gas:^[23]

- A bajas presiones (menores que 1.500 psig), la viscosidad aumenta con la temperatura.
- A altas presiones (mayores que 1.500 psig), la viscosidad disminuye con la temperatura.
- A cualquier temperatura, si se aumenta la presión la viscosidad aumenta.
- La viscosidad será mayor, a medida que el gas posea componentes más pesados.

En cuanto a los líquidos se ha observado que la viscosidad disminuye con el incremento de la temperatura, por lo que se han desarrollado varias correlaciones para predecir el comportamiento de la viscosidad en función de la temperatura. Uno de los métodos más exactos corresponde al modelo matemático de **Arrhenius**, aplicado a estudios de viscosidad, el cual define que:

$$\eta = A \cdot e^{(Ea/RT)} \quad (\text{Ec. 2.47})$$

donde A y Ea son constantes que dependen específicamente del fluido y su dependencia de la temperatura. Por medio de una regresión lineal entre las variables η y T^{-1} , la ecuación 2.47 puede ser reescrita de la siguiente forma:

$$\ln(\eta) = \ln(A) + \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Ec. 2.48})$$

por lo que a partir de la pendiente y el intercepto se puede determinar los parámetros A y Ea para cierto fluido. ^[22]

Una manera de observar la influencia de la presión y la temperatura sobre los gases se ha ejemplificado con gas natural como fluido de estudio en la sección 2.2.4.11 de este capítulo.

2.8.6 Influencia del comportamiento reológico sobre el número de Reynolds

Se conoce que el factor adimensional de Reynolds relaciona las fuerzas inerciales de un fluido con sus fuerzas viscosas, por lo que la expresión matemática para un fluido en un sistema depende de la geometría del objeto que ejerce la deformación sobre el fluido y del recipiente que lo contiene, así como sus características viscosas. Su principal función es establecer el régimen de flujo en un sistema, los cuales pueden ser laminar, transición y turbulento, en orden de magnitud, respectivamente. Los límites entre cada régimen dependen de la geometría del sistema. Resulta de mucho

interés observar un sistema establecido entre un fluido almacenado en un recipiente cilíndrico, que es agitado por un aspa o impulsor (figura 2.10).

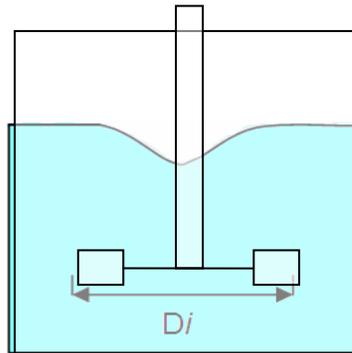


Figura 2.10 Fluido agitado por un impulsor

Para este tipo de sistemas donde el fluido es newtoniano, el Número de Reynolds puede definirse de la siguiente forma:

$$N_{Re} = \frac{N \cdot D_i \cdot \rho}{\mu} \quad (\text{Ec. 2.49})$$

En la expresión anterior se puede observar la dependencia del número adimensional con la viscosidad. El incremento de N_{Re} tiende a aumentar la tasa de transferencia de cantidad de movimiento, transferencia de calor y transferencia de masa. Se puede entender que la presencia de un régimen transición o turbulento tiende a generar un mejor contacto entre las partículas del seno del fluido

Si el fluido es no-newtoniano la expresión del número de Reynolds vendrá dada de la siguiente forma:

$$N_{Re} = \frac{N \cdot D_i \cdot \rho}{\eta} \quad (\text{Ec. 2.50})$$

La viscosidad aparente dependerá tanto de la tasa de deformación como de sus parámetros reológicos, según las ecuaciones 2.45 y 2.46. La tasa de deformación promedio ejercida por el aspa hacia el fluido, generalmente depende de su geometría y velocidad de agitación.

Metzner y Otto (1957) encontraron para un medio de fermentación pseudoplástico que el número de Reynolds viene dado por la siguiente ecuación: ^[24]

$$N_{Re} = \frac{N^{2-n} \cdot D_i^2 \cdot \rho}{0,1 \cdot k} \cdot \left(\frac{n}{6n + 2} \right)^n \quad (\text{Ec. 2.51})$$

por lo que la presente ecuación se puede emplear para un sistema agitado, en el que solo influyen la naturaleza reológica del fluido, las dimensiones del impulsor y la velocidad de agitación.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO DEL TRABAJO

3.1 Metodología empleada

Para ejecutar cada una de las etapas contempladas en el proyecto se llevaron a cabo los siguientes procedimientos:

3.1.1 Caracterización de las muestras de gas natural agrio

Se inició la búsqueda de una fuente de gas natural cuyo criterio de selección fue la presencia de H_2S en bajas concentraciones. Al comparar composiciones de distintas fuentes de gas natural se escogió aquel proveniente de la Estación de Flujo Carito, el cual es producto de la convergencia del gas de varios pozos pertenecientes a los campos Carito y Pirital. Este gas presenta una proporción de H_2S inferior a 15 ppm y aproximadamente 6% molar de CO_2 , además se contempló que la presión de línea fuese de 450 psig (presión de nivel medio). El criterio utilizado en la selección fue obtener un gas natural que fuese seguro para usar en la experimentación, y que pudiese ser transportado y almacenado sin que existieran riesgos potenciales por el carácter corrosivo y venenoso del gas, además de las altas presiones.

Para el almacenaje de la muestra se utilizó un cilindro de 20 L de capacidad propiedad de PDVSA (figura E.1), con recubrimiento interno especial que provee cierta resistencia a la corrosión provocada por algún componente agrio en la muestra. Cabe destacar que el H_2S es tan reactivo que se consume con el agua de la muestra obtenida dentro del recipiente, como se muestra en la ecuación 2.23.

La recolección del gas se llevó a cabo conectando el cilindro antes mencionado con un punto de muestra de la línea que contiene el gas natural de la Estación de Flujo Carito, a la presión y temperatura de operación (450 psig y 130°F respectivamente).

El procedimiento se efectuó por medio de un cilindro para presiones muy altas (9.000 psig), que permite el paso del gas de la línea soportando la caída de presión, y luego con un regulador de presión especial instalado en el mismo, se llenó el cilindro de muestra de 20 L hasta la presión de operación. Adicionalmente, PDVSA facilitó el regulador de presión, con los manómetros que indicaban las presiones de entrada y

salida del mismo, y las especificaciones del gas natural de la estación de flujo (Tabla B.1).

La composición molar suministrada por PDVSA correspondió a una cromatografía realizada en el laboratorio de análisis de la Planta de Inyección de Aguas de Monagas (PIAMO), el 24/03/10. Esta composición molar correspondió a una proporción en base seca, excluyendo el vapor de agua en condición de saturación, que está presente en el gas a la condición establecida de presión y temperatura. A partir de dicha composición se procedió a caracterizar el gas natural a través de los siguientes parámetros:

- Diagrama de fases líquido-vapor.
- Peso molecular promedio (PM_{prom}).
- Factor Z.
- Contenido de agua saturada a condición estándar (W_{gas}).
- Galones de líquido recuperables/MPCE (GPM_{gas}).
- Gravedad específica del gas a condición estándar (γ_{st}).
- Valores caloríficos superior (VCS) e inferior (VCI).
- Viscosidad (μ_{gas}).
- Criterio de Kane.

3.1.1.1 Diagrama de fases líquido-vapor

El diagrama de fases líquido-vapor se obtuvo mediante el cálculo de los puntos de burbuja y de rocío. El proceso iterativo para el cálculo de estos puntos se llevó a cabo por medio del simulador de procesos Hysys 3.2 [25] utilizando el paquete termodinámico de Peng-Robinson. La envolvente de fases se ilustra en la figura 4.1 donde se observan los puntos de burbuja y de rocío, como también el verdadero punto crítico, cricondenbárico y cricondentérmico. Cabe destacar que el verdadero punto crítico es distinto al punto pseudocrítico, ya que este último solo se utiliza para realizar cálculos de caracterización del gas natural como si fuese una mezcla hipotética. Estos últimos tres puntos son reportados en la tabla 4.2.

3.1.1.2 Peso molecular promedio

Se calculó el peso molecular promedio del gas a partir de los pesos moleculares de los compuestos presentes en el gas, por medio de la ecuación 2.1. En la tabla C.1 se presenta el procedimiento para el cálculo del PM_{gas} de la muestra de gas natural bajo estudio.

3.1.1.3 Factor de compresibilidad

El cálculo del factor de compresibilidad se llevó a cabo a partir de las presiones críticas y temperaturas críticas de los compuestos presentes en el gas. ^[12] En la tabla C.1 se observa cómo fueron determinadas las propiedades pseudocríticas utilizando las ecuaciones 2.5 y 2.6. Una vez calculados Tc' y Pc' se realizaron las correcciones en estas propiedades debido al carácter ácido del gas, mediante el factor ε . Según la composición molar del H₂S y el CO₂ en el gas se obtuvo $\varepsilon = 10$ °R a través de la Figura A.1. La corrección se realizó a partir de los datos en la tabla C.1, por medio de las ecuaciones 2.7 y 2.8, de la siguiente forma (mostrada como ejemplo):

$$Tc'' = (388,634 - 10) \text{ °R}$$

$$Tc'' = 378,634 \text{ °R}$$

$$Pc'' = \frac{689,602 \text{ psia} \cdot 378,634 \text{ °R}}{388,634 \text{ °R} + 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot (1 - 1,2 \cdot 10^{-5}) 10 \text{ °R}}$$

$$Pc'' = 671,863 \text{ psia}$$

Luego se calculó Tr' y Pr' por medio de las ecuaciones 2.3 y 2.4 de la siguiente manera:

$$Tr' = \frac{590 \text{ °R}}{385,807 \text{ °R}}$$

$$Tr' = 1,558$$

$$Pr' = \frac{553,7 \text{ psia}}{671,863 \text{ psia}}$$

$$Pr' = 0,824$$

Una vez determinadas las propiedades pseudoreducidas se interceptó el eje de abscisas con el eje paramétrico de la Figura A.2 y se obtuvo un factor de compresibilidad $Z = 0,93$.

3.1.1.4 Contenido de agua en el gas

El contenido de agua se calculó mediante la ecuación 2.9, por lo que se requirió determinar los contenidos de agua que aportan los componentes del gas. Inicialmente se obtuvo W_{HC} a partir de la figura A.3, en la que interceptando la presión y la temperatura de operación en el gas según la tabla B.1 [539 psig y 130 °F (54.4 °C), respectivamente], se obtuvo $W_{HC} = 210 \text{ lbH}_2\text{O}/\text{MMPCE}$. Desde esta misma figura, a partir de $PM = 21,235$ se obtuvo la lectura del $F_{PM} = 0,99$. Luego se sustituyeron estos valores en la ecuación 2.10 de la siguiente forma:

$$W'_{HC} = (0,99) \cdot 210 \text{ lbH}_2\text{O}/\text{MMPCE}$$

$$W'_{HC} = 207,9 \text{ lbH}_2\text{O}/\text{MMPCE}$$

Además de las figuras A.4 y A.5, se leyeron los contenidos de agua para el CO_2 y el H_2S , respectivamente, de manera similar a W_{HC} . De esta forma se determinaron los valores $W_{\text{CO}_2} = 270 \text{ lbH}_2\text{O}/\text{MMPCE}$ y $W_{\text{H}_2\text{S}} = 345 \text{ lbH}_2\text{O}/\text{MMPCE}$, y se introdujeron en la ecuación 2.9 de la siguiente manera:

$$W_{\text{gas}} = (0,931699 \cdot 207,9 + 0,062979 \cdot 270 + 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 345) \text{ lbH}_2\text{O}/\text{MMPCE}$$

$$W_{\text{gas}} = 210,7 \text{ lbH}_2\text{O}/\text{MMPCE}$$

3.1.1.5 Contenido de líquidos recuperables

Se calculó la cantidad de líquidos recuperables en el gas natural por medio de la ecuación 2.11, a partir de la densidad de los componentes en fase líquida que le dan la riqueza al gas según su presencia en el LGN. Cabe destacar que internacionalmente el LGN contiene etano, pero en Venezuela el LGN contiene al propano y más pesados. Por consiguiente, el etano no es contabilizado en el aporte de riqueza al gas bajo la denominación GPM, sino desde el propano hacia los más pesados presentes. Por ejemplo, el cálculo del GPM_i para el propano se realizó de la siguiente manera:

$$GPM_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,0351 \frac{\text{lbmolC}_3\text{H}_8}{\text{lbmolgas}} \cdot 10,433 \frac{\text{gal}}{\text{lbmolC}_3\text{H}_8} \cdot \frac{\text{lbmolgas}}{379,64\text{PCE}} \cdot \frac{1000}{1000}$$

$$GPM_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,965 \text{ gal}/\text{MPCE}$$

De manera análoga se procedió con los compuestos más pesados que el propano, presentes en el gas natural. En la tabla C.1 se observa la manera como se aplicó la ecuación 2.11 para calcular el GPM_{gas} .

3.1.1.6 Gravedad específica

La gravedad específica del gas natural fue calculada mediante la ecuación 2.12 haciendo referencia al aire a condiciones estándar ($PM_{aire} = 28,9625$ ^[12]) de la forma siguiente:

$$\varphi_{est} = \frac{21,235}{28,9625}$$

$$\varphi_{est} = 0,736$$

3.1.1.7 Valor calorífico superior

El VCS_{gas} se calculó a partir de los valores caloríficos superiores de los compuestos combustibles presentes en el gas, por medio de la ecuación 2.14. En el gas natural bajo estudio todos los compuestos, a excepción del N_2 y el CO_2 , tienen la capacidad de liberar energía en una reacción de combustión. En la tabla C.1 se observa el procedimiento para determinar el VCS_{gas} .

3.1.1.8 Valor calorífico inferior

De manera análoga, el VCI_{gas} fue calculado a partir de los valores caloríficos inferiores de los compuestos combustibles presentes en el gas, por medio de la ecuación 2.16. En la tabla C.1 se observa el procedimiento para determinar el VCI_{gas} .

3.1.1.9 Viscosidad del gas

Para determinar la viscosidad del gas a las condiciones operacionales se requirió conocer primero la viscosidad a presión atmosférica y la temperatura operacional, partiendo de la gravedad específica ($\square_{st} = 0,736$) por medio de la figura A.7, obteniéndose $\mu_a = 0,013$ cP. Luego se obtuvo el factor a usando de la figura A.6, según $T_r' = 1,558$ y $P_r' = 0,824$ resultando $a' = 1,05$. Por último se efectuó el cálculo de la viscosidad a condición operacional mediante la ecuación 2.17 de la siguiente manera:

$$\mu_{gas} = 1,05 \cdot 0,013 \text{ cP} \cdot \frac{\text{Pa.s}}{1000 \text{ cP}}$$

$$\mu_{gas} = 1,4 \cdot 10^{-5} Pa.s$$

3.1.1.10 Criterio de Kane

Se predijo la tendencia corrosiva del gas natural bajo estudio según el criterio de Kane y la Ley de Dalton, a partir de la tabla B.1, y las ecuaciones 2.28 y 2.29. Por lo que se calculó la relación P_{CO_2}/P_{H_2S} así:

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{H_2S}} = \frac{0,062979 \cdot 539 \text{ psig}}{(1,2 \cdot 10^{-5}) \cdot 539 \text{ psig}}$$

$$\frac{P_{CO_2}}{P_{H_2S}} = 5.248,3$$

Todas las características del gas natural determinadas en esta sección se reportan en la tabla 4.2.

3.1.2 Análisis fisicoquímico del fluido endulzante

El fluido endulzante bajo estudio es de carácter confidencial, obtenido de cierta empresa que facilitó muestras en recipientes inertes. La escasa información acerca del mismo propició la necesidad de determinar ciertas propiedades, que serían necesarias dentro de la evaluación del mismo como endulzante del gas natural.

En esta etapa las propiedades determinadas para la caracterización del fluido endulzante fueron:

- Composición química (másica).
- Concentración de sólidos.
- Densidad.
- pH.

Adicionalmente a estas propiedades, fue necesaria la caracterización reológica del fluido para así obtener información aproximada de su comportamiento en el reactor agitado de alta presión. Sin embargo, la metodología aplicada corresponde al cuarto objetivo específico, el cual es abordado más adelante.

3.1.2.1 Composición química en peso

La única información suministrada por la empresa fue la composición en peso de las muestras obtenidas, la cual fue determinada por medio de un análisis de difracción de rayos X, según el método ASTM E-2 SM ^[27].

Debido a la restricción por confidencialidad impuesta respecto al fluido, no se puede divulgar en este estudio todos los componentes presentes en el mismo. En la tabla B.2 se presenta la composición porcentual en peso de los componentes, según las letras A, B, C, D, E y F, ordenados de forma descendente y de acuerdo a su proporción. Cabe destacar que el fluido es una suspensión concentrada con fuerte olor.

3.1.2.2 Concentración de sólidos en el fluido

Dada la complejidad del fluido de endulzamiento fue necesario determinar la proporción de sólidos dentro del endulzante, ya que ésta puede afectar apreciablemente la densidad y la viscosidad del mismo. El procedimiento experimental aplicado en la determinación de esta característica es conocido como el método de la estufa, y se llevó a cabo en el Laboratorio de Alimentos, de Ingeniería Química de la Universidad de Oriente, de la siguiente forma:

1. Se pesaron tres cápsulas de Petri previamente identificadas.
2. El fluido fue agitado con una espátula de madera por 5 minutos para homogeneizarlo y obtener muestras representativas.
3. Muestras de fluido de aproximadamente 5 g fueron colocadas en las cápsulas de Petri para obtener 3 muestras representativas.
4. Se pesaron las muestras en una balanza analítica marca DENVER.
5. Las muestras fueron introducidas en la estufa precalentada a 115 °C durante 1 hora.
6. Se colocaron las tapas calientes de las cápsulas; se retiraron las muestras de la estufa y se colocaron en el desecador, para permitir enfriamiento en un ambiente relativamente poco húmedo.
7. Se pesaron las muestras en la balanza analítica y se introdujeron nuevamente las muestras en la estufa a 110 °C por 15 min.
8. Se repitieron los pasos 5 y 6, hasta que los pesos de las muestras permanecieran constante.

Con los pesos iniciales y finales de las muestras se efectuó el cálculo del porcentaje de sólidos secos en el fluido, a partir de los datos de la tabla B.3 mediante la siguiente ecuación:

$$\%Sólidos = \frac{\text{Peso cápsula sólido seco} - \text{Peso cápsula vacía}}{\text{Peso cápsula sólido húmedo} - \text{Peso cápsula vacía}} \cdot 100 \text{ (Ec. 3.1)}$$

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{(44,5862 - 41,3756) \text{ g}}{(47,4301 - 41,3756) \text{ g}} \cdot 100$$

$$\% \text{ Sólidos} = 53,0283$$

De manera análoga se procedió con las demás muestras y los resultados se reportaron en la tabla 4.3. A partir de estos valores obtenidos se calculó el valor promedio de las tres muestras, de la siguiente manera:

$$\% \text{ Sólidos}_{prom} = \frac{\% \text{ Sólidos}_1 + \% \text{ Sólidos}_2 + \% \text{ Sólidos}_3}{3}$$

$$\% \text{ Sólidos}_{prom} = \frac{53,0283 + 51,7083 + 53,3117}{3}$$

$$\% \text{ Sólidos}_{prom} = 52,6828$$

Como prueba de validación y repetitividad de los resultados obtenidos, se utilizó una balanza de humedad, en la cual se siguió el proceso de secado de la muestra en función del tiempo, según el siguiente procedimiento experimental:

1. Se tomó una bandeja de aluminio y se fijó su peso como el cero en la balanza de humedad.
2. Se agitó el fluido con una espátula de madera por 5 min para homogeneizarlo y obtener muestras representativas.
3. Se colocó una muestra de aproximadamente 5 g de fluido en la bandeja de aluminio.
4. Se fijó un tiempo suficiente de calentamiento (40 min) en la operación y una temperatura de calentamiento de 105°C.
5. Se tomaron lecturas de porcentaje de sólidos calculadas directamente desde el equipo, a cada minuto hasta que la lectura permaneciera constante por 8 min.

Este procedimiento experimental se repitió a una temperatura de 110°C, con la finalidad de observar el comportamiento a mayor temperatura en el secado (tabla B.5). A partir de estos datos se obtuvo una concentración promedio de sólidos de 52,75% que se reporta en la tabla 4.3.

3.1.2.3 Densidad del fluido

La determinación de la densidad se llevó a cabo utilizando un picnómetro de 24,698 cm³ de capacidad, con la intención de obtener datos exactos a la temperatura deseada. El procedimiento experimental se realizó, en el Laboratorio de Cromatografía y Corrosión del Gas Natural de Ingeniería Petróleo, de la Universidad de Oriente, como se describe a continuación:

1. Se pesó el picnómetro vacío.
2. El fluido fue sometido a homogenización y trasvasado hacia el picnómetro hasta llenarlo, eliminando los excesos desbordados.
3. El picnómetro fue colocado en el baño de circulación a 30°C, hasta que el fluido se estabilizó a la misma temperatura.
4. Se secó el agua en las paredes externas del picnómetro y éste se pesó en una balanza analítica OHAUS.

Los datos obtenidos se reportan en la tabla B.4. A partir de esta tabla se efectuó el cálculo de la densidad según la siguiente ecuación:

$$\rho_f = \frac{\text{Peso picnómetro lleno} - \text{Peso picnómetro vacío}}{\text{Volumen picnómetro}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$\rho_f = \frac{(68,40 - 33,09) \text{ g}}{24,698 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_f = 1,43 \text{ g/cm}^3$$

Este procedimiento se repitió para muestras diluidas al 30% y 60% en volumen de agua (36,89% y 21,08% en concentración de sólidos respectivamente), debido a la necesidad de precisar la variación de este parámetro según la disminución de la concentración de sólidos, ya que dichas muestras diluidas serían objeto de estudio en la experimentación con el gas natural agrio. Los resultados se presentan en la tabla 4.4.

3.1.2.4 pH del fluido

Para determinar la concentración de iones hidronio [H₃O⁺] en el fluido de endulzamiento se utilizó un pH-metro para una muestra bajo control de temperatura, en el Laboratorio de Cromatografía y Corrosión del Gas Natural de Ingeniería de

Petróleo, de la Universidad de Oriente, según el siguiente procedimiento experimental:

1. El fluido fue homogeneizado y se tomó una pequeña muestra representativa en un vaso precipitado de 50 cm³.
2. Se calentó la muestra en un baño de circulación hasta 30 °C.
3. Se introdujo el electrodo del pH-metro en la muestra y se tomó la lectura al estabilizarse la misma.

Este procedimiento se repitió para soluciones del fluido con concentraciones de sólidos de 36,89% y 21,08%, reportando el pH de las muestras en la tabla B.4 y 4.3.

3.1.3 Cálculo de la espontaneidad de las reacciones químicas

Conociendo la composición del fluido de endulzamiento se calculó la energía libre de Gibbs, específicamente para la reacción química entre los componentes del fluido, con el H₂S y el CO₂ presentes en el gas. Para ello fue necesario conocer las energías libres de formación de los reactantes presentes y los productos obtenidos, a condiciones estándar de presión y temperatura.

Luego, la energía libre de Gibbs de la reacción de endulzamiento fue calculada por medio de la Ley de Hess, con la finalidad de conocer la factibilidad termodinámica de las reacciones planteadas, y así saber si existe la tendencia a reaccionar químicamente, a pesar de que las condiciones reales en la experimentación no fuesen las mismas.

La razón por la que se calculó la ΔG_r° a condiciones estándar de presión y temperatura y no a las condiciones reales, se debió a la insuficiencia de datos, como el $\Delta C_p(T)$ en la ecuación 2.37, para las energías libres de formación de la mayoría de los productos formados en las reacciones de endulzamiento. Esto se debió a que varios productos involucrados no han sido estudiados ampliamente desde el punto de vista termoquímico y en la literatura científica solo existen datos a condiciones estándar.

Debido al carácter confidencial de la composición del fluido de endulzamiento, no se mostrará el procedimiento para el cálculo de la espontaneidad termodinámica de los componentes presentes en dicho fluido; sin embargo se reportan los resultados en la tabla 4.5.

A continuación se muestra el procedimiento para calcular el ΔH_r° y el ΔG_r° de la reacción de endulzamiento de gas natural, al consumirse el sulfuro de hidrógeno (H₂S) por medio del compuesto endulzante óxido de zinc (ZnO):



Primero se obtuvieron los ΔH_f° y ΔG_f° [27] para cada compuesto involucrado, y las reacciones químicas fueron ordenadas mediante la Ley de Hess de la siguiente manera:

| Reacciones individuales | ΔH_r° (kcal/gmol) | ΔG_r° (kcal/gmol) |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| $\text{ZnO}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)}$ | 83,36 | 76,19 |
| $\text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{S}_{(s)}$ | 4,77 | 7,85 |
| $\text{Zn}_{(s)} + \text{S}_{(s)} \rightarrow \text{ZnS}_{(s)}$ | -45,30 | -44,20 |
| $\text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ | -68,32 | -56,69 |
| $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | | 10,52 |
| <hr/> $\text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \rightarrow \text{ZnS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ <hr/> | | <hr/> -14,97 |
| | | 2,05 |
| | | <hr/> -14,80 |

De manera análoga se procedió a calcular el ΔH_r° y el ΔG_r° para los principales componentes del fluido bajo estudio, al reaccionar con el H_2S y con el CO_2 que estarían presentes en el gas natural. Estos valores se reportan en la tabla 4.5.

3.1.4 Determinación del comportamiento reológico del fluido de endulzamiento

Utilizando un viscosímetro rotacional Fann fueron obtenidos los parámetros reológicos del fluido en estudio para distintas condiciones del mismo. Esto se efectuó con la finalidad de seleccionar la condición a la cual la viscosidad del fluido, no representara una dificultad en el proceso de transferencia de masa del gas en el seno del fluido, durante la reacción química. Para ello se tuvieron como variables fundamentales la adición de agua destilada y la variación de temperatura. La existencia de estas dos variables requirió del siguiente diseño experimental:

Tabla 3.1 Diseño experimental para el estudio reológico del fluido endulzante

| Variables | Nivel inferior | Nivel central | Nivel superior |
|-----------------------------------|----------------|---------------|----------------|
| Concentración de sólidos (% peso) | 52,70 | 36,89 | 21,08 |
| Temperatura (°C) | 30 | 40 | 50 |

Se realizaron 9 corridas experimentales, con 3 corridas repetitivas para el nivel central (36,89% de sólidos, 40 °C). Esto con la finalidad de obtener un diseño experimental estadísticamente representativo, ante la dificultad de duplicar cada corrida por disponibilidad limitada del fluido de endulzamiento.

Estas condiciones establecidas como los límites de estudio de las variables, se obtuvieron a partir de pruebas preliminares con un viscosímetro rotacional Brookfield LV, con el cual originalmente se determinarían los parámetros reológicos; pero no resultó apropiado para el fluido en cuestión por resultados erráticos, ya que para suspensiones se requería de agujas especiales (de las cuales no se disponía) para suspensiones en dicho viscosímetro. Fue por ello que el estudio reológico se llevó a cabo en un viscosímetro rotacional Fann, Modelo 35A.

El procedimiento para determinar experimentalmente el esfuerzo cortante (o de torque) por medio del viscosímetro rotacional Fann, llevado a cabo en el Laboratorio de Hidrocarburos de Ingeniería Química, de la Universidad de Oriente, fue el siguiente:

1. Se aseguró la correcta instalación del rotor R1 y el vástago B1.
2. Con una espátula de madera se agitó la muestra (52,70%, 36,89% o 21,08% de sólidos) durante 5 min para homogeneizarla.
3. Se trasvasó la muestra hacia la termocopa Fann hasta un volumen de aproximadamente 75% de su capacidad total.
4. Se elevó la termocopa hasta que el fluido alcanzara el nivel de referencia en el rotor.
5. Se encendió la resistencia eléctrica de la termocopa y se ajustó la potencia requerida para alcanzar las temperaturas necesarias (30 °C, 40 °C y 50 °C).
6. Se encendió el interruptor de alta velocidad de rotación del equipo, con la palanca de cambios en su posición inferior (600 rpm) por 30 s, para alcanzar en menor tiempo el equilibrio térmico en la muestra.
7. Se apagó el equipo para revisar la temperatura de la muestra. Ésta fue revisada con un termómetro.
8. Se repitieron los pasos 6 y 7 hasta que la temperatura de la muestra alcanzara la temperatura deseada.
9. Se encendió el interruptor de alta velocidad de rotación a 600 RPM, y luego de 5 s se tomó la lectura de deflexión del vástago.
10. Se elevó la palanca de cambios a la posición intermedia para ajustar la velocidad de rotación a 6 rpm, y a los 5 s se tomó la lectura de deflexión del vástago.
11. Se elevó de nuevo la palanca de cambios a la posición superior para ajustar la velocidad de rotación a 200 rpm, y a los 5 s se tomó la lectura de deflexión del vástago. Luego, la palanca de cambios fue llevada hasta su posición inferior y fue apagado el interruptor.

12. Se introdujo nuevamente el termómetro para verificar la temperatura controlada, y encender o apagar la resistencia eléctrica, agitando a 600 rpm para aumentar o disminuir la temperatura de la muestra, según fuera necesario.
13. Se repitieron los pasos 9, 10 y 11 con el interruptor de baja velocidad de rotación, obteniéndose lecturas a 300 rpm, 3 rpm y 100 rpm, para las posiciones de la palanca de cambios inferior, intermedia y superior, respectivamente.

Las lecturas obtenidas en el viscosímetro Fann a las velocidades de rotación utilizadas se reportan en la tabla B.6. A partir de estos datos se calculó la tasa de deformación y el esfuerzo cortante por medio de las siguientes ecuaciones: ^[28]

$$\gamma = 1,701.N \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$\tau = 5,077.\theta \quad (\text{Ec. 3.4})$$

En la tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos, de los cuales se realizaron las gráficas τ vs γ para cada una de las concentraciones de fluido de endulzamiento, a las distintas temperaturas estudiadas (figuras 4.4, 4.5 y 4.6). Por medio de la ecuación 2.45 y una regresión lineal de la ecuación 2.46 entre las variables viscosidad aparente (η) y tasa de deformación (γ), resultó en la siguiente expresión:

$$\text{Ln}\left(\eta - \frac{\tau_0}{\gamma}\right) = (n - 1)\text{Ln}(\gamma) + \text{Ln}(k) \quad (\text{Ec. 3.5})$$

A partir de la tabla 4.6 y la ecuación 2.45, se calculó la viscosidad aparente a las condiciones establecidas. Luego se realizaron gráficas de $\text{Ln} [\eta - (\tau_0/\gamma)]$ vs $\text{Ln}(\gamma)$ (figuras 4.7, 4.8 y 4.9) determinando la pendiente, el intercepto y el factor de correlación, para así calcular n y k según la ecuación 3.3. Este procedimiento se aplicó a todas las condiciones de dilución y temperatura estudiadas, reportando los parámetros reológicos en la tabla 4.7.

Para observar el comportamiento de la viscosidad en función de todas las variables independientes se realizó una regresión múltiple por medio del software Statgraphics Centauro XVI ^[29], utilizando como variable dependiente la viscosidad aparente (η), y como variables independientes la temperatura (T), tasa de deformación (γ) y concentración de sólidos ([Sólidos]), según el siguiente modelo general:

$$\eta = a \cdot e^{\left(\frac{b}{T}\right)} \cdot \gamma^c [\text{Sólidos}]^d \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Siendo a , b , c y d constantes obtenidas por medio del ajuste. A partir de esta ecuación obtenida por regresión lineal múltiple se elaboraron dos superficies de respuesta

manteniendo constantes, por un lado la temperatura de 40 °C (Figura 4.11), y por el otro la tasa de deformación correspondiente a 300 rpm (figura 4.12).

Partiendo de la ecuación 3.4 se obtuvo su versión linealizada de acuerdo al siguiente procedimiento:

$$\ln \eta = \ln a + \frac{b}{T} + c \ln(\dot{\gamma}) + d \ln[\text{Sólidos}] \quad (\text{Ec. 3.7})$$

Los datos de viscosidad aparente del fluido de endulzamiento a los distintos niveles de concentración de sólidos, temperatura y tasas de deformación (tabla 4.6 y C.2), fueron sometidos a tratamiento mediante la técnica de regresión múltiple lineal del programa Statgraphics Centurión XVI ya mencionado, y sus resultados se pueden observar en la tabla 4.8, de la cual se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \eta = -13,4956 + \frac{991,562}{T} + 0,724315 \ln(\dot{\gamma}) + 3,1737 \ln[\text{Sólidos}]$$

El término independiente contiene al factor constante a del modelo general, el cual se estima de la siguiente manera:

$$a = e^{(-13,4956)} = 1,377 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

De forma similar se procede con las demás constantes para obtener el modelo matemático según la ecuación 3.6:

$$\eta = (1,377 \cdot 10^{-6}) \cdot e^{(991,562 / T)} \cdot (\dot{\gamma})^{-0,724315} \cdot [\text{Sólidos}]^{3,1737} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Por otra parte, el coeficiente b del argumento de la función exponencial es $991,562 = Ea/R$, según el modelo de Arrhenius (ecuación 2.47).

$$Ea = (991,562) \left(8,31447 \frac{\text{J}}{\text{gmol}} \cdot \text{°K} \right) = 8,243 \frac{\text{kJ}}{\text{gmol}}$$

Ahora bien, al particularizar dos condiciones específicas para la elaboración de sus respectivas superficies de respuesta, también a través de la misma versión del programa Statgraphics Centauro XVI, se tiene lo siguiente:

En primer lugar, para $T = 40 \text{ °C}$ ($313,15 \text{ °K}$)

$$\eta = (1,377 \cdot 10^{-6}) \cdot e^{(991,562 / 313,15)} \cdot (\dot{\gamma})^{-0,724315} \cdot [\text{Sólidos}]^{3,1737}$$

Lo que conlleva a obtener la ecuación de la primera gráfica de superficie de respuesta (figura 4.11):

$$\eta = (3,2665 \cdot 10^{-5}) \cdot (\gamma)^{-0,724315} \cdot [\text{Sólidos}]^{3,1737} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

Y en segundo lugar, sustituyendo para $\gamma = 510,3 \text{ s}^{-1}$ (300 rpm) en la misma ecuación 3.6:

$$\eta = (1,377 \cdot 10^{-6}) \cdot e^{(991,562 / T)} (510,3)^{-0,724315} \cdot [\text{Sólidos}]^{3,1737}$$

$$\eta = (1,5053 \cdot 10^{-8}) \cdot e^{(991,562 / T)} \cdot [\text{Sólidos}]^{3,1737} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

3.1.5 Análisis del efecto de la relación másica gas/fluido para el endulzamiento del gas natural

Antes de llevar a cabo los experimentos entre el fluido endulzante y el gas natural, fue necesario definir las condiciones a las cuales se llevarían a cabo todas las pruebas. Las condiciones en el reactor y los parámetros estudiados durante los experimentos fueron los siguientes:

Tabla 3.2 Condiciones establecidas en los experimentos con gas natural

| Condiciones en el reactor | Valor |
|--|--------|
| Temperatura (°C) | 40 |
| Presión (psig) | 60 |
| Volumen de líquido (cm ³) | 150 |
| Tiempo de corrida (min) | 60 |
| Velocidad de agitación (rpm) | 480 |
| Diámetro del impulsor (cm) | 3,5 |
| Relación másica gas/fluido . 10 ³ | 9,135 |
| | 10,048 |
| | 11,165 |

El criterio con el que se seleccionaron cada una de condiciones de operación es explicado a continuación:

3.1.5.1 Temperatura en el reactor

La temperatura escogida para realizar las pruebas en el reactor fue de 40 °C, debido a que correspondió a una temperatura por encima del cricondentérmico del gas (30 °C) y por debajo de temperaturas lo suficientemente calientes como para vaporizar parte de la fase líquida en el fluido endulzante por presencia de volátiles (aproximadamente 60 °C). Además, esta temperatura en el reactor es cercana a la condición en la que se lleva a cabo la prueba de tira de cobre para detectar compuestos azufrados (37 °C) según la norma ASTM-D-1838-84. ^[30]

3.1.5.2 Presión en el reactor

La presión de operación en el reactor fue de 60 psig por representar la presión de nivel bajo en una estación de flujo. También se seleccionó esta presión relativamente baja, para poder realizar varias corridas sin agotar completamente el gas natural de El Carito, almacenado en el cilindro de 20 L.

3.1.5.3 Volumen del fluido endulzante

Se experimentó con un volumen de líquido de 150 cm³ en el reactor, ya que a ese volumen el fluido endulzante era sometido a agitación con un solo impulsor y no con los dos impulsores instalados en el eje giratorio del reactor (figura 3.1). Cabe destacar que no se utilizaron cantidades mayores de fluido de endulzamiento; pues se estimaba que la porción ácida que tenía el gas natural era pequeña con respecto a la pronunciada naturaleza alcalina que caracterizaba el fluido.

3.1.5.4 Tiempo de duración

El tiempo escogido para establecer contacto entre los productos fue de una (1) hora, pues se consideró suficiente para que reaccionara el CO₂ y el H₂S, incluso a bajas concentraciones. Este tiempo corresponde al tiempo de duración en la prueba de tira de cobre mencionada, la cual contempla una hora de contacto para detectar concentraciones bajas de H₂S.

3.1.5.5 Velocidad de agitación

La velocidad de agitación fue establecida a partir del comportamiento reológico del fluido en el objetivo anterior. La importancia de ese estudio radicó en la necesidad de conocer de qué manera era posible disminuir la alta viscosidad del fluido, para así favorecer la transferencia de masa entre las fases líquida y gaseosa, durante la reacción química. Debido al carácter pseudoplástico del fluido estudiado se escogió una velocidad de agitación de 480 rpm, la cual es una velocidad de agitación alta en

el reactor de alta presión; y a su vez podía utilizarse para todas las condiciones del fluido con las que se llevaron a cabo los experimentos.

A partir de la velocidad de agitación y de los parámetros reológicos se pudo determinar el Número de Reynolds (N_{Re}) para obtener una caracterización del régimen de flujo formado y la convección forzada desarrollada dentro del reactor durante la experimentación. Para la concentración pura (dilución cero) del fluido de endulzamiento a 40 °C, se determinó el N_{Re} mínimo (debido a la alta viscosidad) por medio de la ecuación 2.51, y la tabla 3.2, 4.3, 4.5 y 4.6, de la manera siguiente:

$$N_{Re} = \frac{\left(\frac{480 \text{ rpm}}{60 \text{ rpm/s}}\right)^{2-0,345} \cdot (0,035 \text{ m})^2 \cdot 1430 \text{ kg/m}^3}{0,1 \cdot 7,308 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}} \cdot \left(\frac{0,345}{6 \cdot 0,345 + 2}\right)^{0,345}$$

$$N_{Re} = 31,95$$

La escogencia de la velocidad de agitación se basó en experimentar con $N_{Re} > 30$ en todas las corridas planteadas. Adicionalmente, se procedió a calcular el N_{Re} de forma similar para las demás concentraciones de fluido de endulzamiento a la misma temperatura (40 °C), para contemplar el efecto de la dilución sobre las resistencias a la transferencia de cantidad de movimiento y transferencia de masa, y los resultados se reportan en la tabla 4.9.

3.1.5.6 Relación másica gas natural/fluido de endulzamiento

La relación másica M_G/M_{FE} se calculó a partir de la tabla 4.2 y 4.4, utilizando los volúmenes de gas y líquidos en el reactor como se muestra en la figura 3.1, a la temperatura y presión de operación (40 °C y 60 psig, respectivamente) en el reactor, resultando un factor $Z = 0,98$ determinado según el procedimiento descrito en la sección 3.1.1.3. El cálculo se efectuó de la siguiente manera para el fluido de endulzamiento puro:

$$\frac{M_G}{M_{FE}} = \frac{\frac{PV}{ZRT} \cdot PM_{gas}}{\rho_f \cdot V_{liq}} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

$$\frac{M_G}{M_{FE}} = \frac{\frac{[(14,7 + 60)/14,7] \text{ atm} \cdot 0,45L}{0,98 \cdot 0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{gmol K}} (40 + 273,15)K} \cdot 21,563 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}}{1,43 \text{ g/cm}^3 \cdot 150 \text{ cm}^3}$$

$$\frac{M_G}{M_{FE}} = 9,135 \cdot 10^{-3} \text{ g}_G/\text{g}_{FE}$$

De manera análoga se calcularon las relaciones másicas entre el gas natural y las concentraciones de sólidos de 36,89% y 21,08%, así como también las relaciones másicas entre el gas patrón y estas concentraciones de sólidos, y los resultados se presentan en la tabla 4.10.

3.1.5.7 Procedimiento experimental

Con la finalidad de determinar el potencial endulzante del fluido en cuestión se procedió a poner en contacto a presión, del gas natural agrio procedente de la Estación de Flujo Carito en un reactor de alta presión (PARR 600 cm³). Se varió la

relación másica inicial de gas natural/fluido de endulzamiento (M_G/M_{FE}) mediante la dilución con agua destilada del agente endulzante, obteniendo muestras con concentraciones de sólidos de 21,08%, 36,89% y 52,70% (fluido de endulzamiento puro), como ya se ha explicado en la sección 3.1.2.3.

De manera general se inició la experimentación midiendo el pH del fluido de endulzamiento antes de introducirlo al reactor, y además se tomó una muestra del gas agrio previamente a su exposición al endulzante. Luego de someter el gas a reacción química durante una (1) hora, se tomó otra muestra de éste (gas endulzado) y se midió el pH del fluido, luego del proceso de endulzamiento. Estas pruebas se llevaron a cabo por duplicado y en la figura 3.1 se presenta el esquema experimental planteado para la realización de las pruebas de endulzamiento.

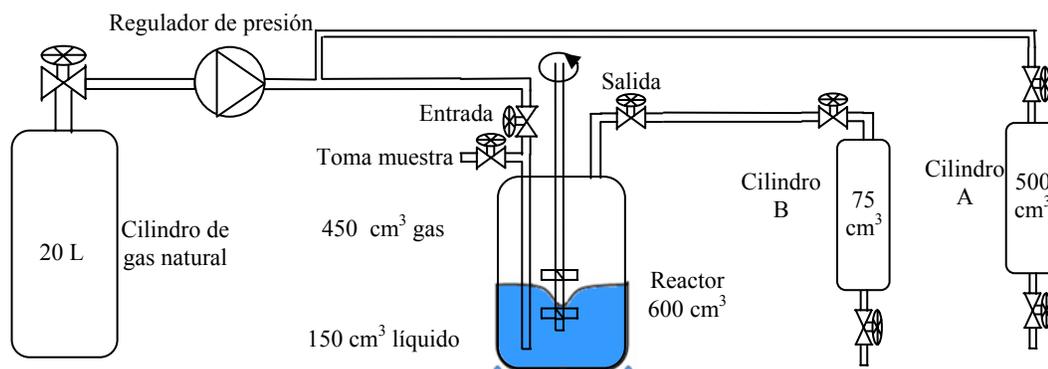


Figura 3.1 Esquema experimental para las pruebas de endulzamiento en el reactor de alta presión

El procedimiento experimental se efectuó, en el Laboratorio de Cromatografía y Corrosión del Gas Natural del departamento de Ingeniería de Petróleo de la Universidad de Oriente, de la siguiente manera:

1. Se calentó el cilindro de gas natural de 20 L por medio de un baño con agua a 40 °C hasta alcanzar el equilibrio térmico.
2. Se preparó 150 cm³ de muestra de fluido endulzante diluido con agua, a 21,08% de sólidos, en un vaso precipitado de 600 cm³.
3. Se midió el pH de la muestra de fluido endulzante con el pH-metro, y se colocó el volumen deseado de dicho fluido en el reactor.
4. El reactor fue sellado con cuidado y se hicieron las conexiones correspondientes.
5. Se colocó 40 °C como temperatura de ajuste y se fijó una velocidad de rotación de 480 rpm.
6. Se acopló la conexión rápida entre la derivación de gas natural y el cilindro A, y se abrió la válvula de entrada del cilindro.

7. Se reguló la presión de salida a 5 psig manteniendo cerrada la válvula de entrada al reactor hasta llenar el cilindro A.
8. Se cerró la válvula de entrada al cilindro.
9. Una vez alcanzada la temperatura de operación en el reactor, se permitió el paso de gas natural al mismo, manteniendo la válvula toma muestra de líquido cerrada y la válvula de salida de gas abierta.
10. Luego de haber transcurrido 15 s con el gas fluyendo a través del reactor, se cerró la válvula de salida de gas y se aumentó la presión regulada hasta 60 psig. Una vez alcanzada la presión de 60 psig dentro del reactor, se procedió a cerrar la válvula de entrada de gas.
11. Se inició la cuenta del tiempo con un cronómetro, y se monitoreó la presión y la temperatura a lo largo de la reacción.
12. Se conectó la salida de gas del reactor con el cilindro B, mediante un conector rápido, manteniendo cerradas las válvulas correspondientes.
13. Al cabo de 1 hora de reacción se dejó de agitar el reactor y se esperó 10 s mientras la fase líquida dentro del reactor se asentara en el fondo del recipiente.
14. Se abrió lentamente la válvula de salida del gas, manteniendo abiertas las válvulas del cilindro toma muestras; luego se esperó el desplazamiento del aire hasta que la presión del reactor registrara 30 psig, luego de lo cual fueron cerradas la válvulas de salida y entrada.
15. Se permitió la salida del gas excedente en el reactor y éste fue abierto para sustraer el fluido de endulzamiento.
16. Nuevamente fue medido el pH de la muestra del fluido endulzante y se limpiaron todos los instrumentos utilizados.
17. Se repitió la experiencia con muestras de fluido endulzante diluidas con agua a 36,89 % y 52,70 % de sólidos y se efectuó una repetición para cada condición.

Los valores de pH del fluido endulzante, antes y después de la reacción química para cada corrida experimental, se reportan en la tabla 4.10.

Una vez obtenidas las muestras de gas natural tanto en el cilindro de 500 cm³ como en el de 75 cm³ (muestras inicial y final, respectivamente), se utilizó el Cromatógrafo VARIAN-CP-3800 para analizar la muestra inicial y final del gas, de acuerdo a la norma ASTM-D-2163-91 ^[31]. Las composiciones molares obtenidas con el cromatógrafo se presentan en la tabla B.7, las cuales fueron obtenidas a partir de las figuras D.1 a D.8 y tablas D.1 a D.8.

El análisis de las muestras iniciales de gas para determinar la concentración de H₂S se llevó a cabo mediante un cromatógrafo provisto con un detector de azufre por

quimioluminiscencia modelo SIEVERS-SCD 350B, del Laboratorio de Control de Calidad del Gas de Fraccionamiento Jose. Para determinar el efecto del fluido de endulzamiento sobre el H₂S, en el Laboratorio de Control de Calidad del Gas de Fraccionamiento Jose se dispuso de cantidad suficiente de un gas patrón de 100 ppm de H₂S en nitrógeno (N₂).

Se realizó el mismo procedimiento experimental descrito en esta sección, pero el gas inicial utilizado fue el patrón de 100 ppm de H₂S, con la diferencia de que las muestras (antes y después de la reacción química) fueron analizadas con un Cromatógrafo SIEVERS-SCD 350B según el método ASTM-D-2784-89 ^[32], en el Laboratorio de Control de Calidad del Gas de Fraccionamiento Jose. Cabe destacar que las corridas fueron programadas para que las muestras obtenidas luego de la exposición con el fluido de endulzamiento, fuesen analizadas una hora y media después de haber sido extraídas del reactor, tiempo suficiente para su traslado al Criogénico de Jose. De esta manera se intentó evitar el consumo del H₂S con el agua (al hidratarse con el endulzante) mientras estaban almacenados. Las concentraciones de H₂S antes y después de la reacción de endulzamiento, se presentan en la tabla B.8, la cual fue construida desde las figuras D.9 y D.10.

Para calcular la eficiencia del endulzante sobre la remoción del CO₂ y H₂S en el gas, según la ecuación 2.21, fue necesario calcular las cantidades de gas alimentadas y extraídas del reactor. Estas cantidades de CO₂ se obtuvieron a partir de las presiones parciales de este compuesto, a la presión de trabajo inicial en el reactor de 60 psig, y la suposición de que los demás componentes del gas permanecieran inertes durante la reacción química.

A partir de la tabla B.7 y la ecuación 2.21 se calculó la eficiencia de remoción de CO₂, de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \% \text{ Eficiencia de remoción } CO_2 \\ = \frac{(PpCO_2)_{inicial} - (PpCO_2)_{final}}{(PpCO_2)_{inicial}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 3.12}) \end{aligned}$$

$$(PpCO_2)_{inicial} = \frac{0,05261 \text{ psig } CO_2}{\text{psig Gas}} \cdot 60 \text{ psig} = 3,1566 \text{ psig } CO_2$$

$$(PpGas)_{inerte} = 60 \text{ psig} - 3,1566 \text{ psig} = 56,8434 \text{ psig}$$

$$(yCO_2)_{final} = \frac{(PpCO_2)_{final}}{(PpGas)_{inerte} + (PpCO_2)_{final}} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

$$(PpCO_2)_{final} = \frac{0,000904 \cdot \frac{psig CO_2}{psig} \cdot 56,8434 psig}{(1 - 0,000904)} = 0,05143 psig CO_2$$

$$\% \text{ Eficiencia de remoción } CO_2 = \frac{(3,1566 - 0,05143) psig CO_2}{3,1566 psig CO_2} \cdot 100$$

$$\% \text{ Eficiencia de remoción } CO_2 = 98,37$$

De forma análoga se procedió a calcular la eficiencia de remoción de CO₂ y de H₂S para cada corrida experimental y los resultados se presentan en la tabla 4.11.

3.2 Equipos, materiales, sustancias y herramientas

3.2.1 Equipos

- Agitadores.
- Balanza analítica DENVER (figura E.2).
- Balanza de humedad OHAUS (figura E.2).
- Campana de extracción de gases volátiles.
- Cromatógrafo VARIAN-CP-3800 para gas natural. (figura E.3)
- Cromatógrafo con detector por quimioluminiscencia SIEVERS.
- Cronómetro.
- Desecador (figura E.4).
- Estufa marca HORO (figura E.5).
- Impresora Hewlett Packard. DeskJet 840C.
- Manómetros.
- Microcomputador, Pentium IV.
- pH metro OAKLON (figura E.6).
- Reactor de alta presión y temperatura PARR (figura E.7).
- Termómetros.
- Termocuplas.
- Viscosímetro Brookfield LV (figura E.8).
- Viscosímetro Fann 35A (figura E.9).

3.2.2 Materiales

- Máscaras protectoras de H₂S, CO₂ y ácidos orgánicos.
- Guantes de Neopreno.

- Lentes de seguridad.
- Cápsulas de Petri.
- Pinzas.
- Cucharón de madera.
- Soporte Universal
- Cilindros toma muestras de alta presión HOKE.

3.2.3 Sustancias

- Nitrógeno (N₂).
- Aire.
- Helio (He).
- Hidrógeno (H₂).
- Gas Natural.
- Gas patrón de H₂S 100ppm.
- Fluido de endulzamiento.
- Agua destilada.

3.2.4 Herramientas de trabajo

- Libros, revistas, manuales, publicaciones e informes.
- Navegador de Internet (Internet Explorer, Mozilla Firefox).
- Microsoft Office XP (Word, Excel, Power Point).
- Simulador de Procesos Hysys 3.2. ^[25]
- Programa para tratamiento estadístico de datos STATGRAPHICS Centauro. ^[29]

Disponibles en el Laboratorio de Cromatografía y Corrosión del Gas Natural del departamento de Ingeniería de Petróleo de la Universidad de Oriente (UDO), Laboratorio de Alimentos de Ingeniería Química de la UDO, Laboratorio de Hidrocarburos de Ingeniería Química de la UDO y Laboratorio de Control de Calidad del Gas de Fraccionamiento Jose.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS,

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos en la presente investigación a fin de determinar la capacidad de un fluido endulzante para remover los agentes de corrosión H_2S y CO_2 del gas natural, proveniente de la Estación de Flujo Carito, estado Monagas. Para obtener la eficiencia de remoción se tuvo que caracterizar el gas natural para conocer todas sus propiedades fisicoquímicas, el porcentaje molar de la mezcla multicomponente, etc. Como el fluido endulzante era sumamente viscoso y difícil de manejar, se debió efectuar un estudio reológico, para optimizar las variables operacionales del proceso de endulzamiento en el laboratorio.

4.1 Caracterización del gas natural

La determinación de las principales características del gas natural de la Estación de Flujo Carito ayudó a definir la calidad del mismo, además de aportar información valiosa (porcentaje molar del H_2S y CO_2) para la etapa de experimentación con el fluido de endulzamiento. En la tabla 4.1 se presentan la composición y las condiciones del gas natural agrio, a partir de la tabla B.1.

Tabla 4.1 Composición, presión y temperatura del gas natural agrio de la Estación de Flujo Carito

| Compuesto | % Molar | Compuesto | % Molar |
|------------------------------|---------|-----------------------|---------|
| N_2 | 0.2370 | i-pentano | 0.3000 |
| CO_2 | 6.2979 | n-pentano | 0.2390 |
| H_2S | 0.0012 | Hexano | 0.1940 |
| Metano | 79.1690 | Heptano | 0.0940 |
| Etano | 8.2689 | Octano | 0.0400 |
| Propano | 3.5100 | Nonano | 0.0090 |
| i-butano | 0.6640 | Decano | 0.0010 |
| n-butano | 0.9740 | Undecano ⁺ | 0.0010 |
| Temperatura operacional (°F) | | 130 | |
| Presión operacional (psig) | | 539 | |

La envolvente de fases del gas natural agrio (figura 4.1) obtenida mediante el paquete termodinámico de Peng- Robinson del simulador presentó el comportamiento típico de un gas con bajo contenido de hidrocarburos pesados, en el cual el punto crítico difiere del cricondenbárico y del cricondentérmico. El punto verde en la figura representa la condición de operación a la cual se encontraba la mezcla multicomponente.

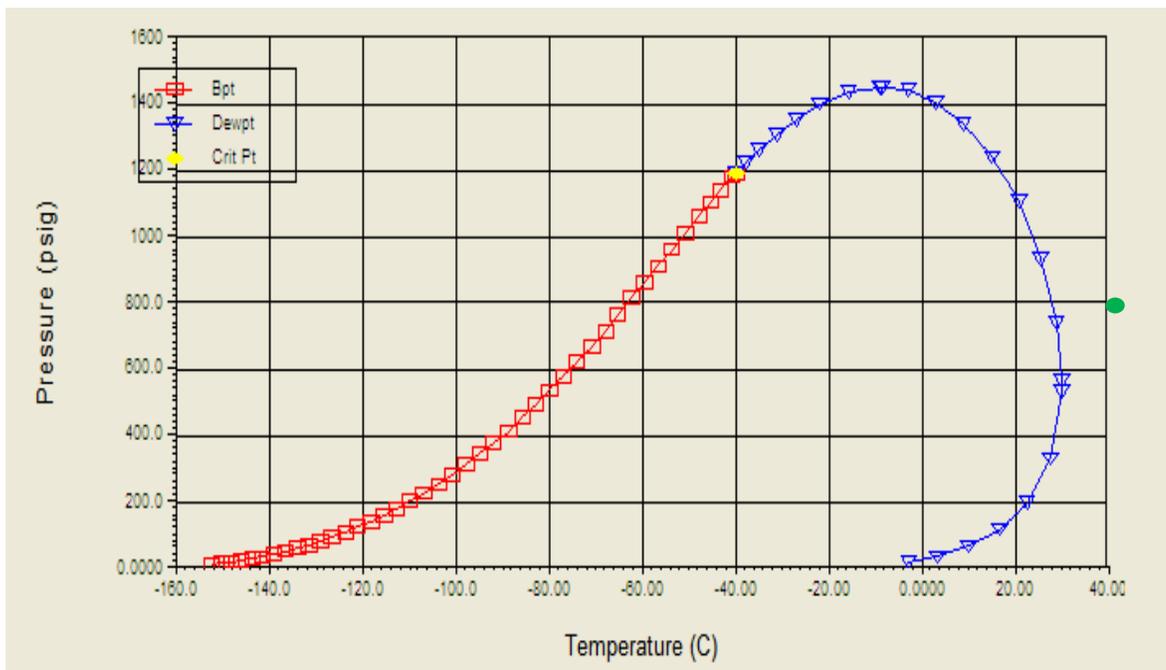


Figura 4.1 Diagrama de fases líquido-vapor del gas natural proveniente de la Estación de Flujo Carito

En vista de que se experimentó con una muestra de gas natural almacenada en un cilindro de 20 L, fue necesario evitar la región de equilibrio líquido-vapor ilustrada en la figura 4.1. Esto se debió a la posible alteración de la mezcla, al extraerse muestras de gas del cilindro, si existía condensación de los compuestos pesados por baja temperatura (menor a 30 °C).

A partir de la tabla 4.2 se puede observar que el cricondentérmico se encuentra cercano a la temperatura ambiental de 30°C, por lo que se tuvo conocimiento acerca de la tendencia de los compuestos pesados a condensar dentro del cilindro de 20 L, y la importancia de mantener el mismo por encima de la temperatura mencionada. Se puede decir que a las condiciones operacionales, el gas tiene un comportamiento de

presión y temperatura no ideal, está hidratado y tiene una viscosidad relativamente baja (típica del gas natural).

Debido a que el gas se encuentra saturado con agua a las condiciones operacionales, la disminución de temperatura promueve la condensación del vapor de agua dentro del cilindro de 20 L, teniendo la capacidad de absorber parte de los componentes ácidos presentes en el gas (principalmente H_2S y CO_2) y formando una solución ácida capaz de afectar la integridad interna del recipiente. Entonces es importante controlar las condiciones a las que se mantiene el cilindro de gas porque si es expuesto a una temperatura baja, entonces es posible que la concentración de los compuestos ácidos en la muestra de gas disminuya.

Tabla 4.2 Características del gas natural de la Estación de Flujo Carito

| Característica del gas | Magnitud |
|--|----------|
| Presión crítica (psig) | 1.452,3 |
| Temperatura crítica ($^{\circ}C$) | -40 |
| Cricondenbárico (psig) | 1.190,3 |
| Cricodontérmico ($^{\circ}C$) | 30 |
| Peso molecular | 21,235 |
| Factor de compresibilidad Z | 0,93 |
| Contenido de agua (lb H_2O /MMPCE) | 210,7 |
| Contenido de líquidos en el gas (gal/MPCE) | 1,833 |
| Gravedad específica | 0,736 |
| Valor Calorífico Superior (BTU/PCE) | 1.126,9 |
| Valor Calorífico Inferior (BTU/PCE) | 1.020,7 |
| Viscosidad (Pa.s) | 0,000014 |
| Pp CO_2 /Pp H_2S | 5.248,3 |

Según la composición del gas se observa que el gas es pobre en cuanto al contenido de compuestos licuables por presentar $GPM < 3$. Esto no se debió solo a la poca presencia de compuestos licuables, sino también a la abundancia de CO_2 en la mezcla, la cual afecta directamente a los valores caloríficos superior e inferior (VCS y VCI), respectivamente. Por lo tanto, la capacidad del gas para liberar energía al estar en combustión puede considerarse pobre, teniendo en cuenta que son los compuestos pesados los que le dan un mayor valor calorífico al gas natural.

Por otra parte, la gravedad específica del gas resultó menor a la unidad, lo cual es típico del gas natural y significa que es más liviano que el aire a condiciones estándar.

Esta característica indica que el gas tiende a ascender al salir del recipiente que lo contenga.

El parámetro o criterio de Kane fue de 5.248,3 lo cual indicó que el gas natural de la Estación de Flujo Carito presenta una tendencia a producir corrosión debido al CO₂. Por lo cual la disminución de los niveles de este componente presente en el gas, inhibiría considerablemente el potencial corrosivo del mismo.

4.2 Caracterización del fluido de endulzamiento

Debido a la escasa información acerca del fluido de endulzamiento bajo estudio, se determinaron solo algunas propiedades fisicoquímicas, que serían de vital importancia en el desarrollo de la experimentación con el gas natural agrio. Las impurezas presentes en el fluido de endulzamiento corresponden a varios compuestos en pequeña proporción, los cuales no son presentados individualmente en la tabla B.2, por no haber sido determinados como tal dentro del análisis de difracción de rayos X.

El principio utilizado en la determinación de la concentración de sólidos fue obtener un peso constante en la muestra de fluido endulzante a lo largo del tiempo. En la figura 4.2 se observa la curva de secado construida a partir de la tabla B.4 a 105 °C y 110 °C.

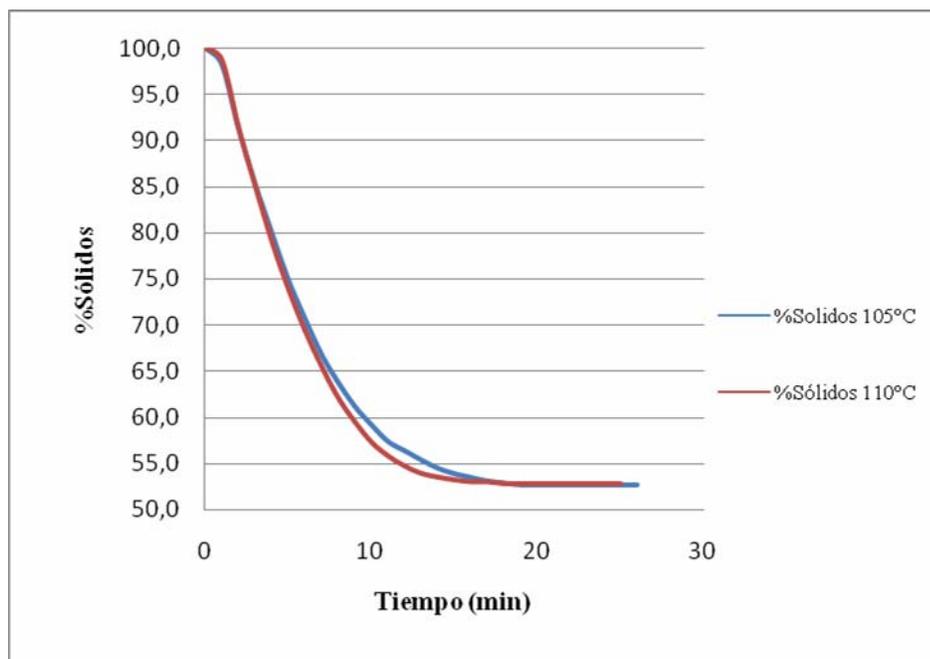


Figura 4.2 Concentración de sólidos en función del tiempo

Inicialmente, la balanza tomó como peso inicial la masa húmeda de la muestra y mientras se secaba la muestra el peso obtenido era dividido entre el peso inicial. Es por ello que las curvas de secado parten desde un 100% de masa de sólido, ya que dicho peso no corresponde a un peso seco sino húmedo. Debido a que la función de la balanza de humedad consistió en determinar el porcentaje de sólidos, al alcanzar el valor constante con respecto al tiempo, en la figura 4.2 se observa cómo se concentra con mayor rapidez la muestra que se expone a una mayor temperatura debido a que alcanza un menor porcentaje de sólidos en menor tiempo. También se aprecia la tendencia a alcanzar el peso constante en el mismo valor, por lo que la variación de temperatura no generó mayor influencia sobre la masa final de sólidos, con la cual se obtiene el porcentaje en peso de sólidos.

La determinación de la concentración de sólidos se efectuó por medio de dos métodos debido a que existió la posibilidad de hacer ambos análisis, y así se pudo conocer la reproducibilidad de los resultados (tabla 4.3).

Tabla 4.3 Concentración de sólidos en el fluido de endulzamiento

| Método utilizado | Estufa | Balanza de humedad |
|----------------------------------|---------|--------------------|
| Concentración de sólidos (%peso) | 52,6828 | 52,75 |

La poca diferencia entre los resultados obtenidos por ambos métodos de determinación de concentración de sólidos puede observarse en la tabla 4.3, por lo que para la concentración en peso de sólidos en el fluido de endulzamiento se tomó como promedio el 52,70%. Esta magnitud corresponde a una concentración de sólidos alta en relación a la mayoría de las suspensiones conocidas. Pero a su vez indica la importancia de estos sólidos dentro de la suspensión, al tener la capacidad de influir directamente en todas las propiedades físicas del fluido de endulzante.

Debido a la importancia de esta fase sólida fue necesario conocer su influencia sobre la densidad y el pH, como puede observarse en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Densidad y pH del fluido de endulzamiento puro y diluido con agua

| Concentración de sólidos (%peso) | Densidad (g/cm ³) | pH |
|----------------------------------|-------------------------------|-------|
| 52,70 | 1,43 | 12,53 |
| 36,89 | 1,30 | 12,43 |
| 21,08 | 1,17 | 12,32 |

En esta tabla se puede observar cómo la densidad y el pH fueron disminuyendo con la adición de agua, como se esperaba. Esto se debió a que el agua es menos densa y con menor pH que el fluido de endulzamiento. Cabe destacar el elevado pH de las muestras obtenidas, que le confiere a las suspensiones preparadas una naturaleza altamente alcalina.

Debido a que la concentración de sólidos y la densidad son variables que deben ser fijas en la etapa experimental con el reactor de alta presión, estas propiedades fisicoquímicas permitieron conocer la masa de fluido de endulzamiento que sería introducida en el reactor, ya que la masa de dicho fluido endulzante correspondió a una de las variables independientes en el estudio para fijar las relaciones másicas de gas natural/fluido de endulzamiento utilizadas en los experimentos para remover CO_2 y H_2S .

4.3 Factibilidad termodinámica de las reacciones de endulzamiento

Con el cálculo de la factibilidad termodinámica se obtuvo un parámetro teórico que permitió predecir si eran posibles o no, las reacciones químicas entre los principales contaminantes agrios del gas (H_2S y CO_2) con los componentes del fluido de endulzamiento, y se determinaron las espontaneidades termodinámicas de las reacciones en base al ΔG_r° . Estos cálculos se llevaron a cabo sólo a condición estándar, debido a que los compuestos formados durante las reacciones de endulzamiento no han sido ampliamente estudiados desde el punto de vista termodinámico.

Por consiguiente, resultó difícil conocer con mayor certidumbre la espontaneidad de la reacción de cada componente del fluido endulzante con el H_2S y el CO_2 , por medio del ΔG_r a condiciones distintas a la estándar. Sin embargo, el aporte fundamental de este parámetro termodinámico es obtenido a partir de la naturaleza propia de cada componente, y es en dicho aspecto donde el cálculo a condición estándar define principalmente la espontaneidad de una reacción química, incluso de manera más significativa cuando las verdaderas condiciones de presión y temperatura, a las cuales es llevada la reacción química, no difieren apreciablemente de la estándar.

En la tabla 4.5 se presentan los calores y las energías libres de las reacciones de endulzamiento, a las condiciones estándar de presión y temperatura, ordenados de manera descendente según las proporciones de cada componente (A hasta F) en el fluido de endulzamiento según la tabla B.2.

Tabla 4.5 Calores y energías libres de reacción entre los componentes del fluido de endulzamiento y el H₂S y el CO₂

| Componente | Sulfuro de hidrógeno | | Dióxido de carbono | |
|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | ΔH_r° (kcal/gmol) | ΔG_r° (kcal/gmol) | ΔH_r° (kcal/gmol) | ΔG_r° (kcal/gmol) |
| A | -38,93 | -15,58 | -7,68 | -5,63 |
| B | 36,12 | 53,44 | 557,52 | 568,12 |
| C | 36,85 | 76,68 | 1.032,25 | 992,28 |
| D | -2,715 | 14,46 | 274,55 | 262,46 |
| E | -51,30 | -42,38 | -75,96 | -65,23 |
| F | -240,06 | -214,39 | -43,75 | -32,25 |

En esta tabla se observa cómo, a condiciones estándar de presión y temperatura, son posibles las reacciones químicas entre los compuestos A, E y F con el H₂S y el CO₂ presentes en el gas. Esto indica que son compuestos que ofrecen la tendencia a reaccionar con sustancias ácidas, liberando energía en el proceso, lo cual es común en reacciones de neutralización ácido-base. Aunque los compuestos E y F se encuentran en pequeñas proporciones (como se evidencia en la tabla B.2), en la figura 4.3 se observa que estos compuestos tienen la capacidad de reaccionar espontánea y significativamente con el H₂S y el CO₂. Aunque tengan mayor capacidad de reaccionar en el endulzamiento, la espontaneidad termodinámica del compuesto A y su mayor proporción en el fluido de endulzamiento permite establecer su potencial en la aplicación.

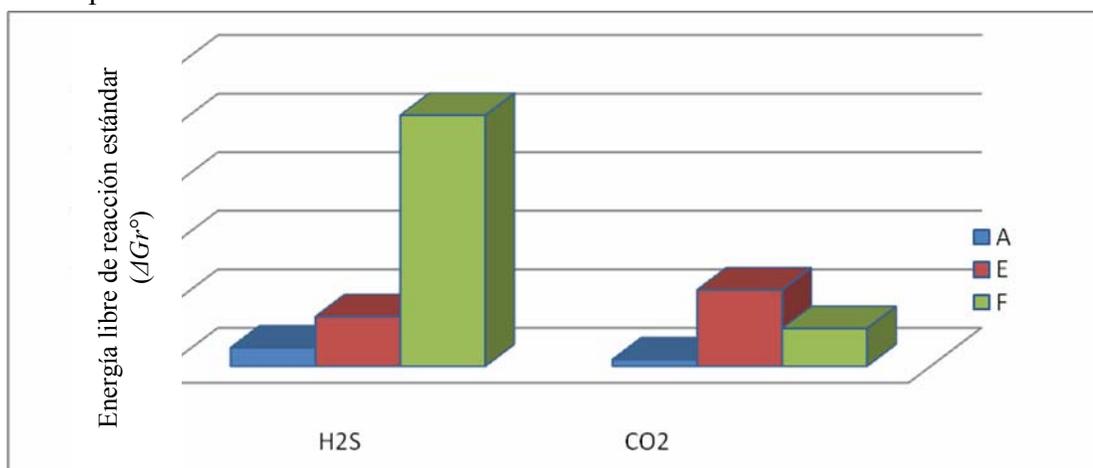


Figura 4.3 Energía libre de reacción entre los compuestos A, E y F, con el H₂S y el CO₂

También se observa en esta misma figura que mientras E presenta una mayor tendencia a reaccionar con el CO₂, el compuesto F tiende a reaccionar en mayor proporción con el H₂S. Sin embargo, el principal componente del fluido (A) resultó reactivo para ambos compuestos agrios, pero existe una mayor tendencia de este componente para reaccionar con el H₂S que con el CO₂. Esto significa que se puede establecer una competencia entre las reacciones de endulzamiento, lo cual es algo relativamente favorable, ya que se desea consumir ambos agentes contaminantes.

En cuanto a los compuestos B, C y D, se aprecia que teóricamente no tienen la capacidad de dar lugar a una reacción química con estos agentes corrosivos (es decir, $\Delta G_r^\circ > 0$), pero puede que en la realidad reaccionen parte de ellos con los compuestos agrios presentes en el gas.

4.4 Comportamiento reológico del fluido de endulzamiento

En un principio se inició la caracterización reológica por medio de un viscosímetro Brookfield LV, pero debido a la ausencia de agujas específicas para suspensiones, no se obtuvieron datos confiables según las variables en el estudio. No obstante los pocos resultados confiables obtenidos pudieron evidenciar que cuando la temperatura del fluido de endulzamiento excedía los 60 °C, parte de los solventes contenidos en el fluido se evaporaban, provocando de esa manera una tendencia a incrementar el contenido de sólidos en la suspensión; por lo que la viscosidad no dependía directamente de su temperatura establecida sino también de la pérdida de masa.

Por medio de los datos obtenidos en el viscosímetro Fann, se pudo calcular la viscosidad aparente del fluido estudiado a distintas concentraciones y temperaturas, como se observa en la tabla 4.6. A partir de esta tabla se elaboró la representación gráfica del esfuerzo cortante en función de la tasa de deformación, a las condiciones de 52,70%, 36,89% y 21,08% en masa de sólidos en el fluido (figuras 4.4, 4.5 y 4.6, respectivamente), a las distintas temperaturas correspondientes.

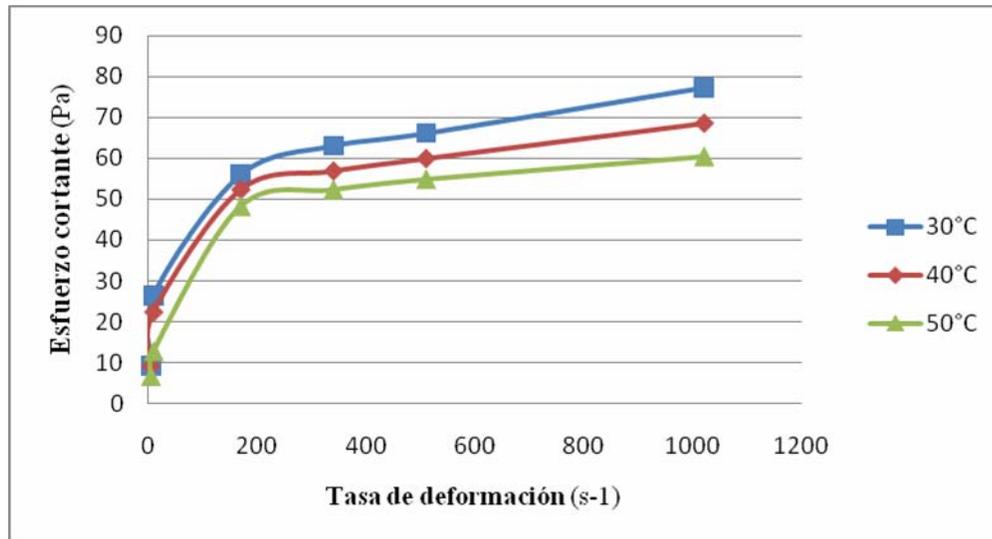


Figura 4.4 Representación gráfica del esfuerzo de corte en función de la tasa de deformación para una concentración de 52,70% de sólidos

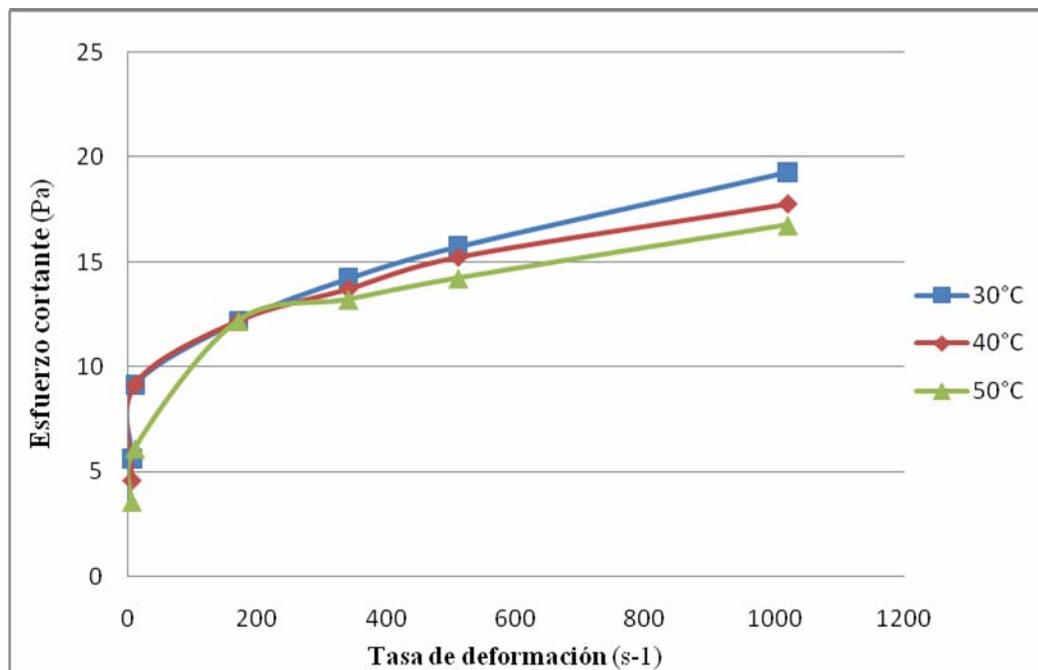


Figura 4.5 Representación gráfica del esfuerzo de corte en función de la tasa de deformación para una concentración de 36,89% de sólidos

Tabla 4.6 Viscosidad aparente del fluido de endulzamiento a las condiciones estudiadas

| [Sólidos] % peso | T °C | τ Pa | γ s ⁻¹ | η Pa.s | [Sólidos] % peso | T °C | τ Pa | γ s ⁻¹ | η Pa.s | [Sólidos] % peso | T °C | τ Pa | γ (s ⁻¹) | η (Pa.s) |
|---------------------|---------|--------------|-----------------------------|----------------|---------------------|---------|--------------|-----------------------------|----------------|---------------------|---------|--------------|--------------------------------|------------------|
| 52,70 | 30 | 77,170 | 1020,6 | 0,076 | 36,89 | 30 | 19,293 | 1020,6 | 0,019 | 21,08 | 30 | 5,077 | 1020,6 | 0,005 |
| | | 66,001 | 510,3 | 0,129 | | | 15,739 | 510,3 | 0,031 | | | 3,554 | 510,3 | 0,007 |
| | | 62,955 | 340,2 | 0,185 | | | 14,216 | 340,2 | 0,042 | | | 2,539 | 340,2 | 0,007 |
| | | 55,847 | 170,1 | 0,328 | | | 12,185 | 170,1 | 0,072 | | | 2,031 | 170,1 | 0,012 |
| | | 26,400 | 10,2 | 2,587 | | | 9,139 | 10,2 | 0,895 | | | 1,015 | 10,2 | 0,099 |
| | | 9,139 | 5,1 | 1,791 | | | 5,585 | 5,1 | 1,094 | | | 1,015 | 5,1 | 0,199 |
| | | 68,540 | 1020,6 | 0,067 | | | 17,770 | 1020,6 | 0,017 | | | 4,569 | 1020,6 | 0,004 |
| | 40 | 59,909 | 510,3 | 0,117 | | 40 | 15,231 | 510,3 | 0,030 | | 40 | 3,046 | 510,3 | 0,006 |
| | | 56,862 | 340,2 | 0,167 | | | 13,708 | 340,2 | 0,040 | | | 2,539 | 340,2 | 0,007 |
| | | 52,293 | 170,1 | 0,307 | | | 12,185 | 170,1 | 0,072 | | | 2,031 | 170,1 | 0,012 |
| | | 22,339 | 10,2 | 2,189 | | | 9,139 | 10,2 | 0,895 | | | 1,015 | 10,2 | 0,099 |
| | | 9,139 | 5,1 | 1,791 | | | 4,569 | 5,1 | 0,895 | | | 1,015 | 5,1 | 0,199 |
| | | 60,416 | 1020,6 | 0,059 | | | 16,754 | 1020,6 | 0,016 | | | 4,062 | 1020,6 | 0,004 |
| | | 50 | 54,832 | 510,3 | | | 0,107 | 50 | 14,216 | | | 510,3 | 0,028 | 50 |
| | 52,293 | | 340,2 | 0,154 | | 13,200 | 340,2 | | 0,039 | | 2,031 | 340,2 | 0,006 | |
| | 48,232 | | 170,1 | 0,284 | | 12,185 | 170,1 | | 0,072 | | 1,523 | 170,1 | 0,009 | |
| | 12,693 | | 10,2 | 1,244 | | 6,092 | 10,2 | | 0,597 | | 1,015 | 10,2 | 0,099 | |
| | 6,600 | | 5,1 | 1,293 | | 3,554 | 5,1 | | 0,696 | | 0,508 | 5,1 | 0,099 | |

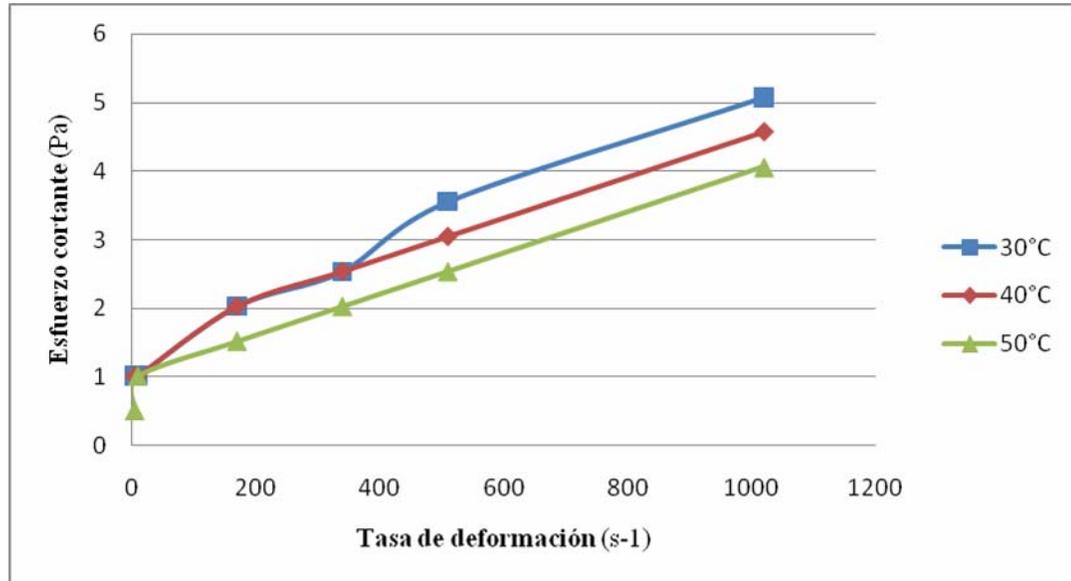


Figura 4.6 Representación gráfica del esfuerzo de corte en función de la tasa de deformación para una concentración de 21,08% de sólidos

A partir de estas figuras se observa un comportamiento pseudoplástico para todas las concentraciones de fluido estudiadas, debido a la concavidad de la curva y a la tendencia de las mismas a alcanzar el origen de la gráfica ($\tau_o = 0$), lo cual fue difícil de detectar debido al mayor error de apreciación en el instrumento a las más bajas tasas de deformación (como se refirió en la figura 2.8).

A las concentraciones de sólidos estudiadas, el esfuerzo cortante presentó una tendencia a disminuir con el aumento de la temperatura y la adición de agua. En la figura 4.4 para el caso del fluido sin diluir (a 52,70% de sólidos totales), son notorias dos zonas de distintas pendientes en las curvas de esfuerzo cortante en función de la tasa de deformación, a las tres temperaturas estudiadas. El punto de inflexión donde esto ocurre es muy cercano a los 200 s^{-1} ; y se observa que a cada temperatura examinada y a las más bajas tasas de deformación la viscosidad del fluido sin diluir es máxima. No obstante, al aumentar estas velocidades de corte más allá de los 200 s^{-1} , es mayor el efecto de adelgazamiento por tasa de corte o de *cizalladura*, típico de los fluidos pseudoplásticos.

La figura 4.6 tiene la particularidad de asemejar el comportamiento de un fluido newtoniano por el mantenimiento de una pendiente constante (a pesar que en primera instancia se observa $\tau_o \neq 0$, experimentalmente se observó que a bajas tasas de deformación la curva tendía a cero en todas las condiciones), por lo que pareciera

sugerir todavía una tendencia pseudoplástica. Sin embargo, a la mayor dilución presenta una tendencia característica del comportamiento newtoniano, al desaparecer gran parte de la curvatura exhibida inicialmente a velocidades de deformación menores a los 200 s^{-1} (figura 4.6). Esta particularidad se puede atribuir a la abundante cantidad de agua (fluido newtoniano) presente en la mezcla más diluida.

De todas maneras, una forma confiable para definir el comportamiento reológico del fluido de endulzamiento, fue mediante la obtención del índice de consistencia de flujo (k) y el índice de comportamiento de flujo (n). En las figuras 4.7, 4.8 y 4.9 se observa las linealizaciones de la viscosidad aparente (η), característico de un fluido no newtoniano, en función de la tasa de deformación ($\dot{\gamma}$) para cada nivel de dilución en el fluido endulzante, a partir de la ecuación 3.3.

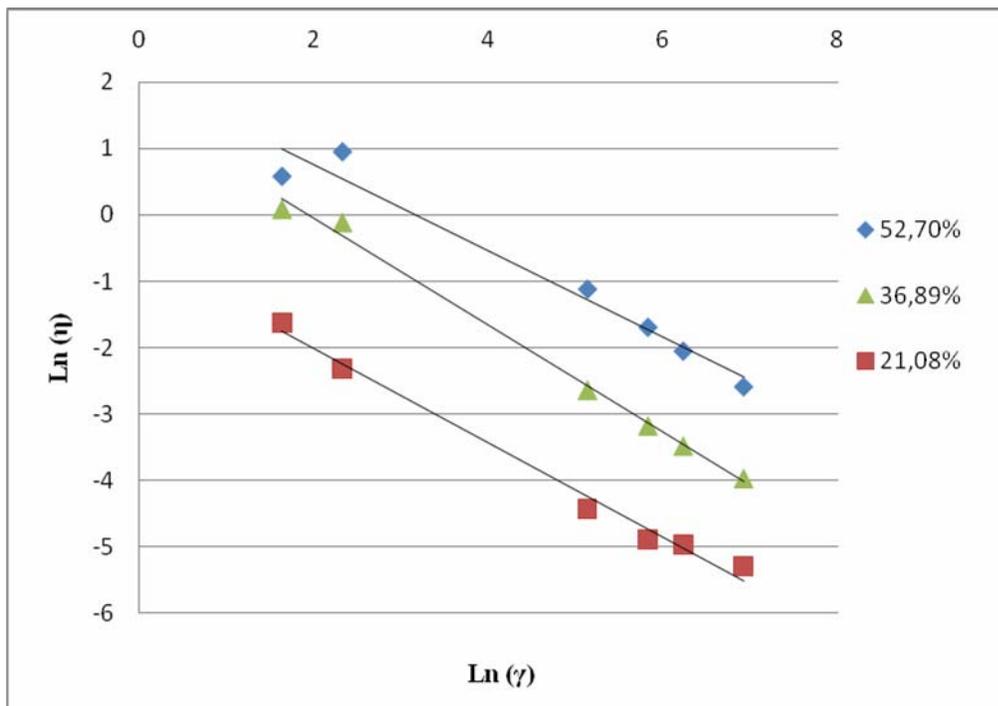


Figura 4.7 Representación linealizada de la viscosidad aparente en función de la tasa de deformación a 30 °C

En estas figuras se aprecian las pendientes de las líneas rectas con valores similares pero no exactamente iguales, lo cual se traduce en un valor de n bastante cercano entre una y otra condición. Sin embargo se nota en estas figuras la variación del índice k según el intercepto en el eje ordenado, siendo éste menor a la mayor

temperatura, lo cual coincide con el comportamiento esperado. Esto se debe a que el índice k representa una viscosidad base, de la cual se parte para conocer la viscosidad aparente, en los fluidos no newtonianos.

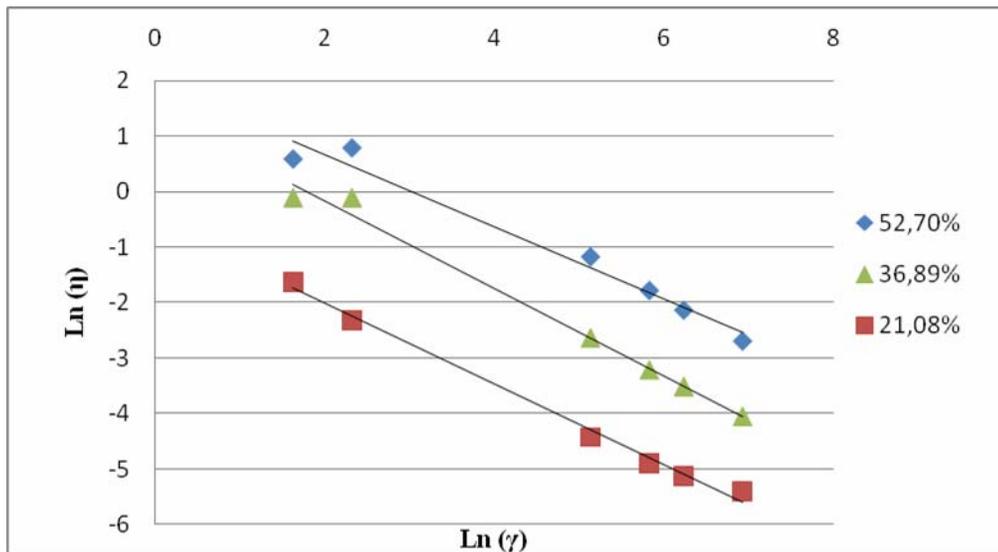


Figura 4.8 Representación linealizada de la viscosidad aparente en función de la tasa de deformación a 40 °C

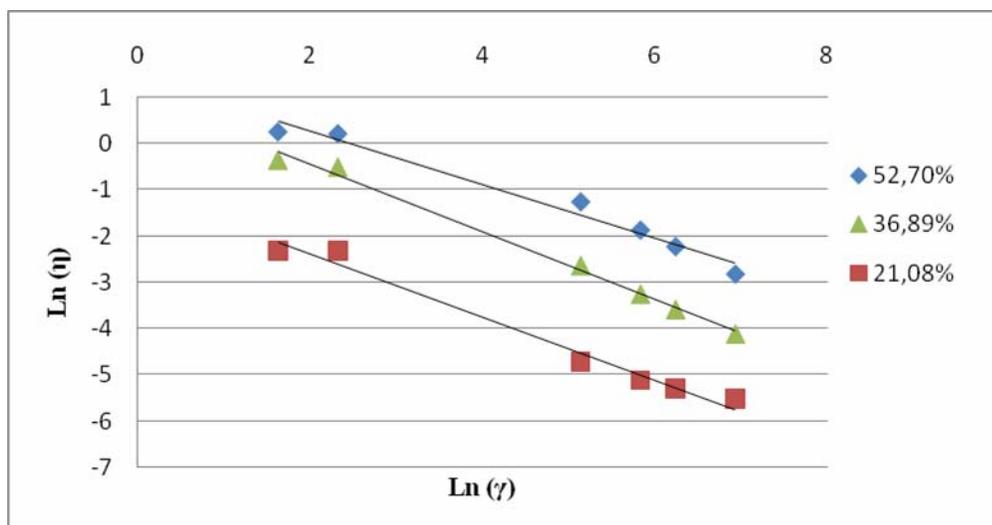


Figura 4.9 Representación linealizada de la viscosidad aparente en función de la tasa de deformación a 50 °C

En las figuras arriba mencionadas se muestran las pendientes negativas típicas del ajuste de las gráficas a las concentraciones de sólidos y temperaturas estudiadas, lo cual permite confirmar la característica pseudoplástica (y no dilatante) del fluido, pues se genera una disminución y no un aumento de la viscosidad aparente al incrementarse la tasa de deformación.

En la tabla 4.7 se puede apreciar que todos los ajustes lineales resultaron apropiados al presentar coeficientes de determinación superiores al 96,3% y que el índice de comportamiento de flujo varió entre 0,196 y 0,420. Estos valores ratifican el carácter pseudoplástico del fluido a las distintas concentraciones de sólidos ensayadas, por corresponder a magnitudes por debajo de la unidad, en concordancia con lo afirmado previamente a partir de las figuras 4.3 a 4.5.

Tabla 4.7 Parámetros reológicos del fluido endulzante según las variables establecidas

| [Sólidos] (% peso) | Temperatura (°C) | Factor de correlación R^2 | Índice k (Pa.s) | Índice n |
|-----------------------|---------------------|-----------------------------|----------------------|------------|
| 52,70 | 30 | 0,963 | 7,745 | 0,353 |
| | 40 | 0,973 | 7,308 | 0,345 |
| | 50 | 0,974 | 4,179 | 0,420 |
| 36,89 | 30 | 0,995 | 4,716 | 0,196 |
| | 40 | 0,990 | 4,166 | 0,210 |
| | 50 | 0,994 | 2,740 | 0,270 |
| 21,08 | 30 | 0,990 | 1,820 | 0,290 |
| | 40 | 0,993 | 1,732 | 0,271 |
| | 50 | 0,980 | 0,357 | 0,320 |

Por su parte, el comportamiento del índice de consistencia de flujo (k) estuvo de acuerdo a lo esperado al decrecer con la adición de agua y con el aumento de la temperatura; pero para todas las concentraciones de sólidos estudiadas se observa una disminución pronunciada de este parámetro al alcanzar los 50 °C. Esto pudo deberse al aumento significativo de la solubilidad del fluido, la cual le permite a la mezcla diluir en mayor proporción los sólidos suspendidos y obtener una mayor concentración de sólidos disueltos. Aunque como ya ha sido discutido, al seguir aumentando la temperatura se inicia la vaporización de parte de la fase líquida en la mezcla, concentrando el fluido y produciendo un aumento en la viscosidad aparente.

Por otra parte, la regresión múltiple lineal realizada con el Statgraphics Centauro XVI emitió el siguiente reporte:

Tabla 4.8 Regresión múltiple - Ln viscos aparente

Variable dependiente: Ln (Viscos aparente) ((Ln Pa.s))

Variables independientes: Ln(Tasa Deform); (Ln s⁻¹); RTempK ; (°K⁻¹); Ln(Sólidos); (Ln %)

| <i>Parámetro</i> | <i>Estimación</i> | <i>Error estándar</i> | <i>Estadístico T</i> | <i>Valor-P</i> |
|------------------|-------------------|-----------------------|----------------------|----------------|
| Constante | -13,4956 | 1,09795 | -12,2917 | 0,0000 |
| Ln(Tasa deform) | -0,724315 | 0,0137917 | -52,5181 | 0,0000 |
| RTempK | 991,562 | 329,929 | 3,00538 | 0,0037 |
| Ln(Sólidos) | 3,1737 | 0,0838758 | 37,8381 | 0,0000 |

Tabla 4.8 Regresión múltiple - Ln viscos aparente (Continuación)

| <i>Fuente</i> | <i>Suma de cuadrados</i> | <i>Gl</i> | <i>Cuadrado medio</i> | <i>Razón-F</i> | <i>Valor-P</i> |
|---------------|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|
| Modelo | 228,687 | 3 | 76,2291 | 1.399,64 | 0,0000 |
| Residuo | 3,70352 | 68 | 0,0544635 | | |
| Total (Corr.) | 232,391 | 71 | | | |

R-cuadrado = 98,4063 porciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 98,336 porciento

Error estándar del estimado = 0,233374

Error absoluto medio = 0,176754

La constante y coeficientes estimados de los parámetros o variables considerados en cuanto a su efecto sobre la viscosidad aparente del fluido indican la influencia de la tasa de deformación como la más significativa (P = 0,0000), seguida del efecto de la concentración de sólidos (P = 0,0000) y de la temperatura (P = 0,0037).

El análisis de varianza (ANOVA) asociado a la regresión múltiple aplicada conforma un elevado nivel de significancia del modelo obtenido (P = 0,0000). Este valor-P en la tabla ANOVA es menor que 0,05 y demuestra la existencia de una relación estadísticamente significativa entre todas las variables con un nivel de confianza del 95,0%.

Por otra parte el estadístico R-cuadrado indica que el modelo de regresión así ajustado es capaz de explicar el 98,4063 % de la variabilidad del Ln(viscos aparente); mientras que el estadístico R-cuadrado ajustado, el cual es más apropiado para comparar modelos con diferentes números de variables independientes, es 98,336 %.

Adicionalmente, se obtuvo el error estándar del estimado, el cual muestra una desviación estándar de los residuos muy baja (0,233374), como también el error absoluto medio (MAE) de 0,176754 como valor promedio de los residuos.

En el modelo general así obtenido no debe ser excluida ninguna de las variables independientes a los fines de simplificación, pues el valor-P más alto de las variables independientes resultó ser 0,0037, el correspondiente al recíproco de la temperatura absoluta (RTempK), valor inferior a 0,05, que revela también una influencia estadísticamente significativa sobre la viscosidad aparente, con un nivel de confianza también del 95,0%.

La elevada exactitud o capacidad predictiva ($R^2_{aj. g.l.} = 0,98336$) del modelo resultante puede ser confirmada en la figura 4.10, donde se muestra la gráfica que indica el elevado nivel de reproducibilidad de los datos experimentales (*Observados*), por parte de los datos obtenidos (*Predichos*) por el modelo general, determinado por la regresión múltiple lineal aplicada.

Luego entonces, el modelo matemático resultante de la viscosidad aparente del fluido de endulzamiento, través de la regresión múltiple lineal fue el siguiente:

$$\eta = 1,377 \cdot 10^{-6} \cdot e^{(991,562 / T)} (\gamma)^{-0,724315} [\text{Sólidos}]^{3,1737} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

A partir del coeficiente (991,562) asociado al término exponencial del efecto de la temperatura absoluta (ecuación de Arrhenius), la energía de activación térmica (E_a) obtenida resultó ser 8,243 kJ/gmol. Este parámetro característico indica la cantidad de energía que debe aplicarse al fluido para realizar variaciones significativas de la viscosidad aparente; y es, en casos como éste, relativamente alto respecto a su valor numérico para el agua pura en estado líquido, debido esencialmente al elevado contenido de sólidos en las suspensiones del fluido de endulzamiento. Este comportamiento se corresponde con mayores capacidades caloríficas de las suspensiones preparadas y su poca variación con respecto a la temperatura.

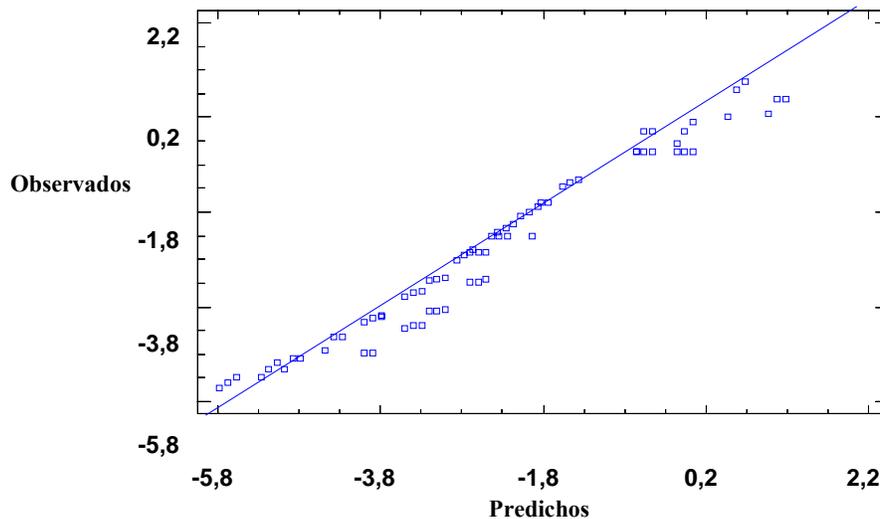


Figura 4.10 Gráfico de la reproducibilidad de los valores *observados* vs. valores *predichos*, del modelo general obtenido para la variable $\text{Ln}(\text{viscos aparente})$

Una aplicación particular del modelo general resultante (ecuación 4.1) de la viscosidad aparente del fluido estudiado, es la gráfica tipo superficie de respuesta a la temperatura constante de 40 °C (figura 4.11; ecuación 3.7), que muestra la dependencia de dicha viscosidad en función de la tasa de deformación inducida por el rotor del viscosímetro Fann y de la concentración de sólidos totales del fluido. Por una parte, las condiciones de más altas concentraciones de sólidos a las más bajas tasas de deformación generan las tendencias de mayores incrementos no lineales de la viscosidad aparente del fluido, correspondiendo ésta a una región en donde el comportamiento del mismo es no newtoniano. Y por la otra, aumentos progresivos de la tasa de deformación a mayores diluciones del fluido, favorecen la disminución hasta valores notoriamente invariables de la viscosidad aparente en extensos sectores de la superficie de respuesta, exhibiendo un comportamiento reológico típicamente newtoniano, y donde es más conveniente y favorable operar este fluido dentro de un reactor agitado para reacciones químicas de endulzamiento.

Adicionalmente, el mismo modelo general de viscosidad aparente se exhibe en la gráfica de superficie de respuesta de la figura 4.12 (ecuación 3.8) aunque adaptado a un valor fijo de velocidad de agitación (300 rpm.), como una condición tomada a manera de ejemplo o referencia.

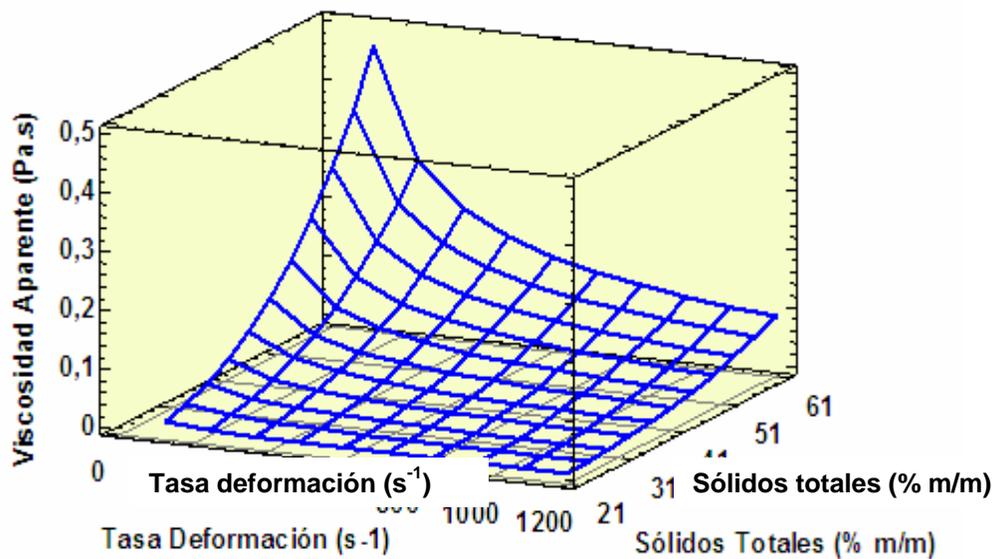


Figura 4.11 Superficie de respuesta viscosidad aparente vs. tasa de deformación y concentración de sólidos totales, a temperatura constante de 40 °C

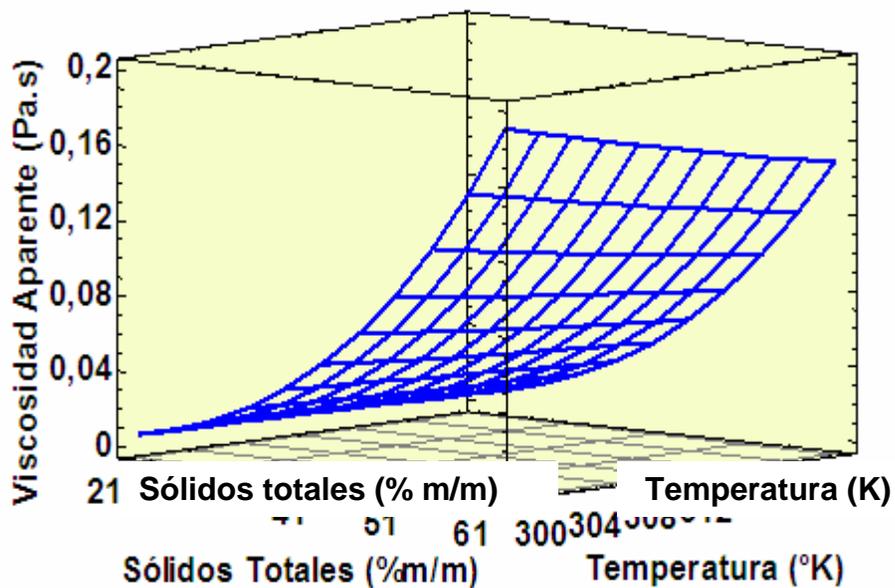


Figura 4.12 Superficie de respuesta viscosidad aparente vs. concentración de sólidos totales y temperatura, a velocidad de agitación constante (300 rpm) del rotor del viscosímetro

En esta gráfica (figura 4.12) se representa la variación de la viscosidad aparente del fluido de endulzamiento en función de la concentración de sólidos y de la temperatura de dicho fluido. Se observa que en los intervalos de condiciones examinadas, el efecto no lineal de la concentración de sólidos sobre la viscosidad es mayor y de tendencia contraria al de la temperatura; con valores más bajos de viscosidad aparente que las mostradas previamente a temperatura constante de 40 °C (figura 4.11) Se confirma que a las más bajas concentraciones de sólidos (o mayores diluciones), las variaciones de la viscosidad del fluido de endulzamiento con los cambios de temperatura son mucho menores que las mostradas a mayores concentraciones de sólidos.

4.5 Eficiencia de remoción de H₂S y CO₂

Inicialmente fueron escogidas las condiciones operacionales en el reactor según las limitaciones que presentaba la naturaleza reológica del fluido de endulzamiento, la tendencia del gas natural a condensar compuestos pesados, y la necesidad de mantener constante aspectos como el volumen de líquido y el uso de un solo agitador. Los parámetros fijos fueron: gas natural agrio, temperatura, presión, volumen de líquido, tiempo de duración y velocidad de agitación, mientras que la variable de estudio fue la relación másica gas natural/fluido de endulzamiento, resultantes de preparar muestras de fluido de endulzamiento puro, y diluido a un 30% y 60% con agua destilada.

Con una temperatura de 40 °C se garantizó que cada vez que se extrajeran muestras del cilindro de 20 L, la mezcla multicomponente del gas natural no tuviera condensados. Pruebas preliminares con las muestras de gas obtenidas desde el recipiente de 20 L evidenciaron la ausencia de H₂S en el mismo. Este consumo de H₂S puede ser atribuido a la alta reactividad de este compuesto corrosivo con el agua presente en el gas (por no haber sido deshidratado) y el consumo producido al estar en contacto este componente por tiempo prolongado con las paredes metálicas del recipiente. En la experiencia se observó que los 12 ppm molar existentes en la muestra de gas natural de la Estación de Flujo Carito (tabla B.1), sorpresivamente se habían consumido en su totalidad, al cabo de un día de almacenamiento en el cilindro de 20 L.

En un principio se intentó mezclar una muestra de gas natural de la Estación de Flujo Carito con el gas patrón suministrado por PDVSA Fraccionamiento Jose, para elevar la concentración de H₂S en la mezcla; pero el aumento significativo de la concentración de N₂ en la mezcla resultante (por ser N₂ prácticamente puro), afectó directamente las concentraciones de los hidrocarburos y del CO₂ en el gas, de tal

manera que no era una muestra representativa de gas natural. Ello pudo haberse debido principalmente a la excesiva cantidad de gas patrón, necesaria en cada mezcla para lograr alcanzar los 12 ppm de H₂S característicos del gas natural de la Estación de Flujo Carito. Por lo que se decidió realizar la experimentación del fluido endulzante con el gas natural y el patrón de H₂S por separado, con el fin de observar el efecto de las soluciones endulzantes sobre ambos compuestos corrosivos.

Debido a que no se logró determinar un modelo matemático para calcular la tasa de deformación ejercida por el impulsor hacia el fluido, no fue posible estimar la viscosidad aparente de la suspensión durante la reacción química. Por lo tanto, se utilizó la ecuación 2.51 con la intención de obtener una idea acerca del régimen de flujo a través del N_{Re} . En la tabla 4.9 se muestran los valores calculados de N_{Re} en función de la concentración de sólidos a 40 °C.

Tabla 4.9 Número de Reynolds en función de la concentración de sólidos a 40 °C

| Concentración de sólidos (% peso) | N_{Re} |
|-----------------------------------|----------|
| 52,70 | 31,95 |
| 36,89 | 88,88 |
| 21,08 | 148,88 |

A partir de esta tabla se observa el aumento del N_{Re} a medida que se diluye el fluido de endulzamiento. Resultó difícil conocer cual régimen de flujo (laminar, transición o turbulento) se presentaría dentro del reactor con estos valores de N_{Re} , pues los límites de cada región de flujo dependen de la geometría del impulsor y de las dimensiones del sistema. Sin embargo, este aumento del N_{Re} al agregar agua respaldó la medida de diluir el fluido durante su experimentación, para alcanzar una mejor transferencia de masa.

Las condiciones durante la experimentación permanecieron constantes para ambos gases agrios, a manera de poder simular la exposición del gas natural bajo estudio (con H₂S). En la tabla 4.10 se presentan los valores del pH de las muestras de fluido endulzante a distintas concentraciones de sólidos, antes y después de la reacción química con el CO₂ y el H₂S.

Tabla 4.10 Valores de N_{Re} y pH de la solución de endulzamiento antes y después de la reacción química con los gases agrios

| Gas natural | | | Gas patrón de H ₂ S | | |
|-------------------------|------------|----------|--------------------------------|------------|----------|
| $M_G/M_{FE} \cdot 10^3$ | pH inicial | pH final | $M_G/M_{FE} \cdot 10^3$ | pH inicial | pH final |
| 9,135 | 12,53 | 12,48 | 11,868 | 12,53 | 12,52 |
| | 12,52 | 12,48 | | 12,52 | 12,52 |
| 10,048 | 12,43 | 12,25 | 13,054 | 12,43 | 12,42 |
| | 12,47 | 12,30 | | 12,42 | 12,40 |
| 11,165 | 12,30 | 12,07 | 14,505 | 12,32 | 12,29 |
| | 12,32 | 12,07 | | 12,31 | 12,28 |

En esta tabla se observa la escasa variación del pH del fluido endulzante a distintas relaciones másica de M_G/M_{FE} cuando se expuso a reacción química con el patrón de H₂S, con respecto a la experimentada en la reacción con el gas natural. Esto se debió a que el CO₂ se encontraba en mayores proporciones en el gas natural, mientras que el H₂S estaba presente en el orden de magnitud de partes por millón en su respectivo gas patrón. Aún así se observa la naturaleza alcalina predominante por parte del fluido endulzante, al presentar menor variabilidad de pH mientras existe una mayor concentración de sólidos (menor relación M_G/M_{FE}).

Debido a que no se tuvo H₂S y CO₂ en una sola fuente de gas, se procedió a determinar la eficiencia de remoción de estos compuestos por separado. La figura 4.13 ilustra la concentración inicial y residual de CO₂ en las muestras de gas natural, luego de haber sido expuesta al endulzante en el interior del reactor, con el valor promedio para cada condición.

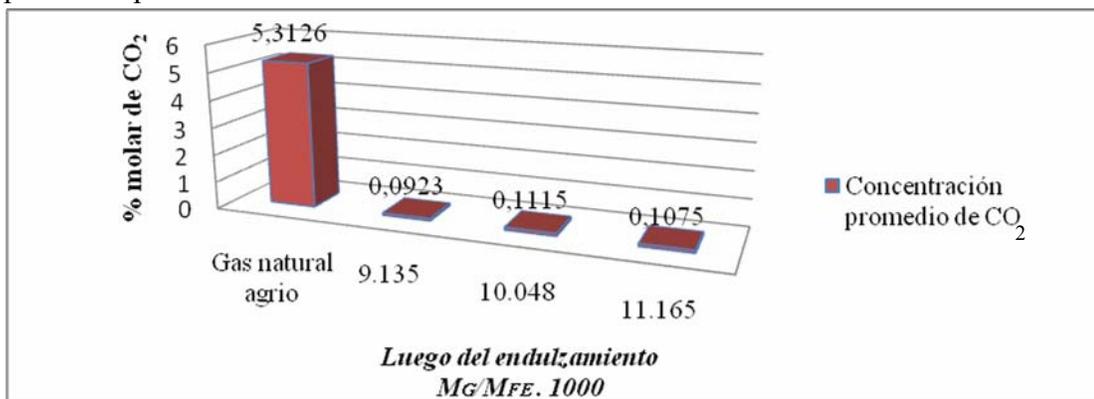


Figura 4.13 Concentración molar de CO₂ en el gas agrio y endulzado a cada relación másica estudiada

En la figura 4.13 se observa la capacidad que tiene el fluido de endulzamiento al reaccionar con el gas natural agrio de la Estación de Flujo Carito, que aun habiendo sido diluido hasta un 60% con agua, pudo disminuir la concentración de CO₂ significativamente. Los valores promedio de las concentraciones de CO₂ utilizados para la elaboración de esta figura, describen una tendencia a remover más CO₂ mientras el fluido está puro, pero a medida que aumenta la relación másica entre las fases se remueve menor cantidad de este compuesto. Este comportamiento puede significar que mientras los componentes endulzantes en la fase líquida están más concentrados, estos pueden reaccionar en mayor proporción con el CO₂, pero mientras se diluye el fluido endulzante disminuye un poco el potencial de remoción del contaminante.

A pesar de ello mientras la concentración de sólidos disminuye, también se reduce la viscosidad aparente de la fase líquida. Por lo que el punto de inflexión observado en la relación $M_G/M_{FE} = 10,048 \cdot 10^{-3}$ podría corresponder al inicio de un efecto favorable de la transferencia de masa entre las fases por la disminución de esas resistencias viscosas. Además, si el fluido endulzante contiene mayor cantidad de agua, tendía a hidrolizarse más CO₂ de la fase gaseosa y luego de formarse el ácido carbónico (H₂CO₃), neutralizarse con los componentes activos de la suspensión de endulzamiento. La existencia de CO₂ luego de la reacción también pudiera significar la reversibilidad de la reacción global de consumo de éste compuesto, basado fundamentalmente en el CO₂ representaba el reactivo limitante de dicha reacción según las cantidades suministradas al reactor. De todas maneras las diferencias poco significativas entre los valores reportados, a las condiciones diluidas con agua destilada, no permiten confirmar esta tendencia con total certeza, más aún cuando las diferencias se encuentran por debajo del 5% y pudiera ser atribuible a la reproducibilidad de los datos del cromatógrafo.

En la figura 4.14 se observa el efecto del agente endulzante sobre el H₂S cuando se expuso en contacto con el gas patrón de H₂S en N₂, a partir de los datos obtenidos en la tabla B.7. En este aspecto no se tuvo otra alternativa para observar la influencia de la relación másica M_G/M_{FE} , ya que era necesario evaluar el efecto del endulzante sobre el H₂S a condiciones similares al CO₂ en el gas natural.

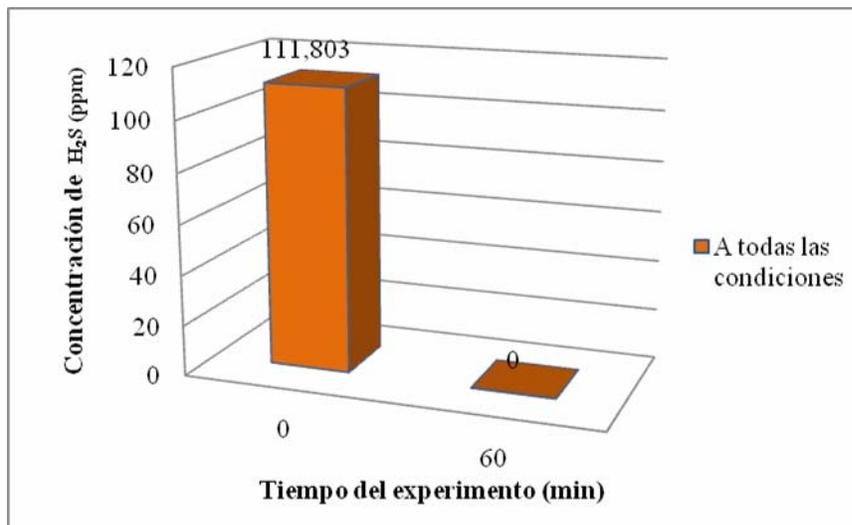


Figura 4.14 Concentración molar en ppm de H₂S en el gas endulzado a las condiciones estudiadas

La tabla 4.11 muestra la eficiencia de la remoción de los contaminantes en cuestión, por medio del fluido endulzante aplicado.

Tabla 4.11 % Eficiencia de remoción de H₂S y CO₂ con el fluido endulzante

| Gas natural de Estación de Flujo Carito %Remoción CO ₂ | | | Gas patrón de N ₂ +H ₂ S %Remoción H ₂ S | |
|--|--------------|----------|--|--------------|
| $M_G/M_{FE} \cdot 10^3$ | Individuales | Promedio | $M_G/M_{FE} \cdot 10^3$ | Individuales |
| 9,135 | 98,33 | 98,355 | 11,868 | 100 |
| | 98,38 | | | 100 |
| 10,048 | 98,16 | 98,015 | 13,054 | 100 |
| | 97,87 | | | 100 |
| 11,165 | 98,00 | 98,095 | 14,505 | 100 |
| | 98,19 | | | 100 |

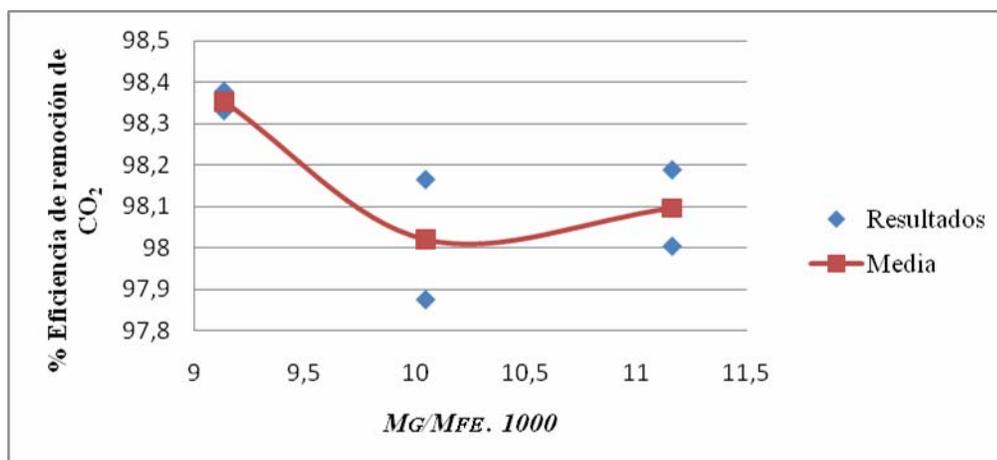


Figura 4.15 %Eficiencia de remoción de CO₂ a partir de la relación másica M_G/M_{FE}

A partir de la tabla 4.11 se elaboraron las figuras 4.15 y 4.16, en las cuales se representa el comportamiento de la eficiencia de remoción de CO₂ y H₂S respectivamente, a las distintas relaciones másicas M_G/M_{FE} a las condiciones estudiadas.

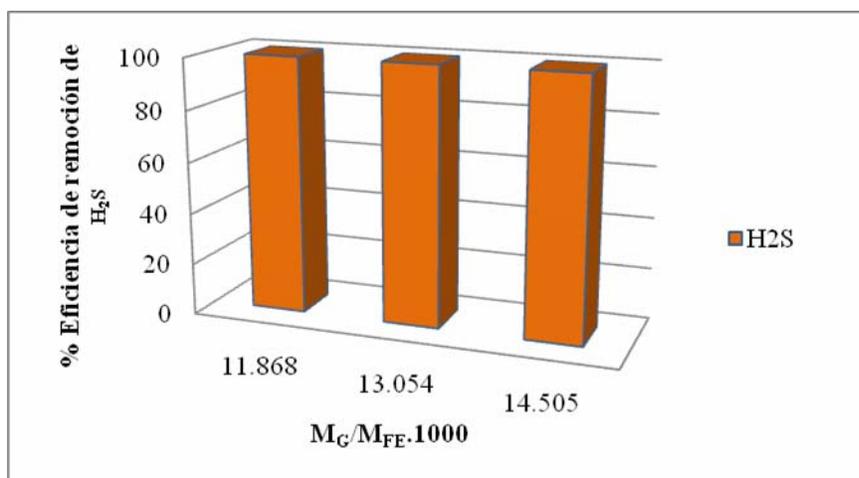


Figura 4.16 %Eficiencia de remoción de H₂S a partir de la relación másica M_G/M_{FE}

A partir de estas figuras se comprobó la espontaneidad termodinámica existente entre el H₂S y el CO₂ con los componentes del fluido de endulzamiento, en especial con el compuesto que está en mayor proporción (A). Esto se evidenció por las altas

eficiencias de remoción, siendo capaz de consumir por completo al H_2S , y disminuir hasta un 98,38% del CO_2 alimentado al reactor. A pesar de que la mayor eficiencia de remoción se obtuvo con el fluido endulzante puro, no significa que a esta condición sea recomendable endulzar el gas natural debido a los enormes requerimientos de potencia para mantener homogéneo al fluido. Por otro lado dentro de la evaluación de endulzantes, uno de los aspectos más importantes en la selección de la tecnología corresponde al tratamiento del desecho formado al endulzar el gas, por lo que el diluir el fluido un 60% involucra extender un desecho cuya disposición final puede resultar problemática.

La mejor concentración de sólidos que deba escogerse para efectuar el endulzamiento de cierto gas natural agrio, con el fluido estudiado en el presente trabajo, dependerá específicamente de cuánto H_2S y CO_2 se desea remover de la corriente de dicho gas natural, en función del flujo y la concentración de estos contaminantes ácidos. Aún así deben estudiarse los productos formados en el fluido de endulzamiento para conocer el tratamiento que se pueda aplicar al mismo, si es regenerable, y lo nocivo que pueda ser para el medio ambiente. Para ello sería necesario realizar pruebas de manera continua y no por carga, con la finalidad de saturar el fluido de endulzamiento con gas agrio, hasta que pierda su potencial endulzante y forme suficientes cantidades de los productos obtenidos en el fluido luego del endulzamiento.

De cualquier manera sobresale la funcionalidad del fluido de endulzamiento, por lo que hasta pudiera ser considerado en la remoción del CO_2 de la atmósfera y contribuir a disminuir la magnitud del efecto invernadero. Esto podría llevarse a cabo instalando una unidad de contacto entre el fluido y los gases de combustión que hayan sido capturados y previamente enfriados, en cualquier planta industrial que realice la quema de gas combustible.

4.6 CONCLUSIONES

1. El gas natural de la Estación de Flujo Carito resultó ser pobre en líquidos, de comportamiento no ideal, húmedo y más liviano que el aire.
2. El parámetro o criterio de Kane (5248,3) para el gas natural de la Estación de Flujo Carito indicó que éste presenta una tendencia a producir corrosión debido al CO₂.
3. El fluido endulzante puro exhibió una densidad de 1,43 gr/cm³, una concentración de sólidos de 52,70% y pH 12,53; por lo cual todas las suspensiones preparadas a partir de aquel tuvieron un carácter altamente alcalino.
4. A condiciones estándar, son teóricamente posibles las reacciones químicas entre los componentes A, E y F con el H₂S y el CO₂. Aunque los compuestos E y F se encontraron en pequeñas proporciones, éstos tienen la capacidad de reaccionar espontánea y significativamente, con el H₂S y el CO₂ presentes en el gas natural de la Estación de Flujo Carito. Por su parte, los compuestos B, C y D teóricamente no son capaces de reaccionar químicamente con estos agentes corrosivos ($\Delta G_r^\circ > 0$).
5. Cuando la temperatura del fluido endulzante excedía los 60 °C, parte de los solventes contenidos en el fluido se evaporaban, tendiendo a incrementar el contenido de sólidos en la suspensión; por lo que a temperaturas altas la viscosidad del fluido no solo dependió directamente de su temperatura, sino también de la pérdida de masa.
6. El fluido endulzante mostró un comportamiento pseudoplástico para todas las concentraciones de sólidos estudiadas; aunque para suspensiones muy diluidas su comportamiento tendió a ser newtoniano en el viscosímetro Fann, para tasas de deformación de 200 s⁻¹. Por su parte, el esfuerzo cortante tendió a disminuir con el aumento de la temperatura y la adición de agua.
7. El índice de consistencia de flujo del fluido endulzante se comportó según lo esperado, al disminuir por la adición de agua y por el aumento de la temperatura; aunque para todas las concentraciones de sólidos estudiadas este índice disminuyó al alcanzar los 50 °C, probablemente debido a un incremento significativo de la solubilidad de los sólidos suspendidos en el fluido.
8. Se obtuvo un modelo matemático que predice la viscosidad aparente del fluido endulzante en el viscosímetro Fann, en función de las variables independientes: tasa de deformación, concentración de sólidos totales y temperatura; en ese mismo orden de significancia estadística en cuanto a sus

efectos sobre la variable dependiente; con alta capacidad predictiva ($R^2_{aj. g.l.} = 0,9834$) de los datos experimentales y una relación estadísticamente significativa entre todas las variables, con nivel de confianza del 95 %.

9. La energía de activación térmica según el modelo de Arrhenius de viscosidad, necesaria para provocar variaciones significativas de la viscosidad aparente del fluido endulzante, a las condiciones experimentales del estudio, fue estimada en 8,243 kJ/gmol.
10. Al realizar la remoción de CO_2 separadamente del H_2S , se evidenció una tendencia a remover más CO_2 mientras el fluido endulzante estaba puro, pero a medida que aumentaba la relación másica entre las fases se removió menor cantidad de este compuesto.
11. La tendencia de la remoción de CO_2 tuvo un punto de inflexión (a $M_G/M_{FE} = 10,048 \cdot 10^{-3}$) donde fue revertida hacia mayores niveles de remoción, lo cual podría explicarse por un mejoramiento de la transferencia de masa entre las fases, por la disminución de las resistencias viscosas.
12. A condiciones más diluidas del fluido endulzante, posiblemente tendía a hidrolizarse más CO_2 de la fase gaseosa y luego de formarse el ácido carbónico (H_2CO_3), a neutralizarse con los componentes activos de la suspensión de endulzamiento.
13. En el intervalo de condiciones experimentales examinadas, las eficiencias de las remociones químicas por parte del fluido endulzante en 1 hora de reacción fueron de 100% para el H_2S y 97 % para el CO_2 .

4.7 RECOMENDACIONES

1. Realizar pruebas de endulzamiento en campo permitiendo un flujo continuo de gas agrio al reactor, evitando así almacenarlo y disponer de mayores corrientes de gas, de sus agentes corrosivos y de relaciones másicas entre las fases en contacto durante las reacciones químicas endulzantes.
2. Evaluar la influencia de la variación de parámetros como temperatura, presión, tiempo de duración y velocidad de agitación, sobre las reacciones de endulzamiento en el mismo reactor utilizado en el presente estudio.
3. Estudiar la posibilidad de preparar el fluido de endulzamiento a partir del secado total de las partículas sólidas del mismo, con la intención transportar con mayor facilidad el agente endulzante en caso de ser comercializado.
4. Determinar un modelo matemático para predecir el comportamiento de la tasa de deformación en función de la velocidad de agitación, y así estimar la viscosidad aparente en el interior del reactor que se vaya a utilizar.

5. Evaluar el efecto de las variaciones de la tasa de deformación, concentración de sólidos, temperatura del sistema multifásico y de flujo de gas alimentado al reactor, sobre la potencia de agitación.

BIBLIOGRAFÍA

1. “**Sitio Web PDVSA Reseña histórica**”. Disponible en:
(http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenu.tpl.html&newsid_obj_id=547&newsid_temas=94, (2005).
2. “**Sitio Web PDVSA Estructura**”. Disponible en:
http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenuhist.tpl.html&newsid_obj_id=104&newsid_temas=13 (2005).
3. “**Yacimientos en Venezuela**”. Disponible en:
http://clegeof.iespana.es/Material%20extra/WEC/CAP_2.PDF (2006).
4. CARDIER I.; QUIJADA F., “**Evaluación de lechos filtrantes con gravas reactivas inhibitorias de los agentes corrosivos, dentro de la tubería de producción del crudo perteneciente al campo Santa Bárbara, Punta de Mata, estado Monagas**”. Tesis de grado, Departamento de Ingeniería de Petróleo . Universidad de Oriente, Puerto La Cruz, (2004).
5. Yoll R. et al. “**Caracterización por MET de sólidos a base de óxido de hierro nacional para ser aplicados en el endulzamiento del gas natural**”. Intevep (2008).
6. CAMARIPANO A.; HAN M.; GARCÍA Y.; MARÍN M., “**Evaluación de técnicas de endulzamiento con secuestrantes líquidos para minimizar los altos contenidos de H₂S y CO₂ en campo San Joaquín, Área Mayor de Anaco, PDVSA-GAS, Estado Anzoátegui**”. Tesis de grado, Departamento de Ingeniería de Petróleo. Universidad de Oriente, Puerto La Cruz, (2009).
7. MARTINEZ M. “**Ingeniería de Gas, Principios y Aplicaciones**”. (1994).
8. REPSOL YPF. “**Introducción al tratamiento de gas**” (2005).
9. Gerencia de Ingeniería de Gas, “**Introducción a la Ingeniería de Gas**”. Corpoven, S.A.
10. “**Sitio Web PDVSA Gas**”. Disponible en:
http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/readmenuprinc.tpl.html&newsid_temas=84 (2005).
11. REPSOL YPF. “**Comportamiento de fases**” (2005).
12. GPSA. “**Engineering Data Book**”. 11^{va}. Edición (1998).
13. M.G, FONTANA, “**Corrosion Engineering**”, Mc Graw-Hill, 3^{era}. Edición, Mexico (1986).
14. CHANG R. “**Química General**”. Mc Graw-Hill, 7^{ma}. Edición. (2001).
15. Klaus W., Hans-Jürgen A. “**Química orgánica industrial**”. (1974).
16. PALACIOS, C., “**Ingeniería de Corrosión**”, Curso de Postgrado, Diciembre, (2001).
17. NALCO “**Corrosion in the Petroleum Industry**” USA, (2004).
18. “**Corrosión en Cloroductos**”, Disponible:
<http://www.monografias.com/trabajos4/cloroductos/cloroductos.shtml>, (1997).

19. MADDOX R.; MORGAN J., “**Gas Conditioning and Processing**”, 4th Edition, Campbell Petroleum Series, Volume 4, Norman, Oklahoma, USA (1998).
20. GLASSTONE S.; LEWIS D., “**Elements of Physical Chemistry**”, 2nd Edition, Macmillan & Co LTD, Netherlands, (1970).
21. BIRD R.B., STEWART, W; R. LIGHTFOOT. “**Fenómenos de Transporte**”, Editorial Mc. Graw-Hill, México (1991).
22. Brookfield Engineering Inc. “**More solutions to sticky problems**” (2008).
23. “**Influencia de la presión y temperatura sobre la viscosidad**” Disponible en: <http://www.scribd.com/doc/28683850/INFLUENCIA-DE-LA-PRESION-Y-LA-TEMPERATURA-SOBRE-LA-VISCOSIDAD> (2003).
24. WANG D.I.C.; COONEY Ch.; DEMAIN A.; DUNNILL P; HUMPHREY A.E.; LILLY M. “**Fermentation and Enzyme Technology**”. John Wiley. New York, (1979).
25. ASPEN TECHNOLOGY INC. “Hysys version 3.2” (2003).
26. ASTM-E-2-SM. Method for Spectrochemical Analysis by the Silver Chloride Carrier.
27. WEAST R. “**Handbook of Chemistry and Physics**” 65th Edition, USA. (1985).
28. Fann Instrument Company. “**Model 35 Viscometer Instruction Manual**”. Revision H. Houston Texas, (2008).
29. STATSPPOINT TECHNOLOGIES INC. Statgraphics Centurion XVI, version 16.1.03. (2009).
30. ASTM-D-1838-84. Standard Test Method for Copper Strip Corrosion by Liquefied Petroleum Gases.
31. ASTM–D-2163-91 Standard Test Method for Analysis of Liquefied Petroleum Gases by Gas Chromatography (Reapproved 1996).
32. ASTM-D-2784-89 Standard Method for Total Sulfur Determination in Liquefied Petroleum Gases.

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO

| | |
|------------------|--|
| TÍTULO | Estudio experimental de un fluido para el endulzamiento del gas natural en la Estación de Flujo El Carito, estado Monagas. |
| SUBTÍTULO | |

AUTOR (ES):

| APELLIDOS Y NOMBRES | CÓDIGO CULAC / E MAIL |
|----------------------------|---|
| Álvarez G, Carlos J. | CVLAC: V-19.673.630 E MAIL: cjalvarezquerra@gmail.com |
| | CVLAC: E MAIL: |
| | CVLAC: E MAIL: |
| | CVLAC: E MAIL: |

PALABRAS O FRASES CLAVES:

Endulzamiento

Gas natural agrio

Corrosión

Carito

Reactor

Reología

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

| ÁREA | SUBÁREA |
|---------------------------------|--------------------|
| Ingeniería y ciencias aplicadas | Ingeniería Química |
| | |
| | |
| | |
| | |

RESUMEN (ABSTRACT):

En el presente trabajo se estudió la capacidad de un fluido para remover el dióxido de carbono (CO₂) y el sulfuro de hidrógeno (H₂S) del gas natural de la Estación de Flujo Carito, mediante un proceso de endulzamiento. La disminución de estos contaminantes podría contribuir con la reducción de los gastos relacionados con el mantenimiento y reemplazo, de líneas de tuberías de producción y equipos deteriorados por corrosión, involucrados con la explotación de gas y petróleo. En función de ello se realizaron pruebas cromatográficas del gas natural agrío para su caracterización a partir de la composición química, se determinaron propiedades fisicoquímicas del fluido endulzante como contenido de sólidos, densidad y pH, así como los parámetros reológicos mediante un viscosímetro rotacional. El H₂S y el CO₂ se hicieron reaccionar químicamente con el fluido de endulzamiento en un reactor de alta presión, a distintas relaciones másicas de gas natural-fluido endulzamiento, calculando la eficiencia de la reacción a partir de la cromatografía del gas antes y después de la reacción química. El comportamiento reológico del fluido de endulzamiento fue pseudoplástico, y la eficiencia de remoción del mismo para el H₂S fue del 100% y para el CO₂ fue más del 97%.

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

CONTRIBUIDORES:

| APELLIDOS Y NOMBRES | ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL | | | | |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | ROL | CA | AS X | TU | JU |
| Gutiérrez, Héctor | CVLAC: | V-786.750 | | | |
| | E_MAIL | hectorjosegutierrez@yahoo.es | | | |
| | E_MAIL | | | | |
| | E_MAIL | | | | |
| Moncada, Fidelina | ROL | CA | AS | TU X | JU |
| | CVLAC: | V-13.366.691 | | | |
| | E_MAIL | fidelinam@gmail.com | | | |
| | E_MAIL | | | | |
| Rodulfo, Arturo | ROL | CA | AS | TU | JU X |
| | CVLAC: | V-8.300.709 | | | |
| | E_MAIL | rodulfo99@hotmail.com | | | |
| | E_MAIL | | | | |
| | ROL | CA | AS | TU | JU X |
| | CVLAC: | | | | |
| | E_MAIL | | | | |
| | E_MAIL | | | | |

FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

| | | |
|------------|------------|------------|
| 2010 | 08 | 11 |
| AÑO | MES | DÍA |

LENGUAJE. SPA

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ARCHIVO (S):

| NOMBRE DE ARCHIVO | TIPO MIME |
|----------------------------------|--------------------|
| Tesis.endulzamiento_gncarito.doc | Application/msword |
| | |
| | |

CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H I J K L M N O P
Q R S T U V W X Y Z . a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z . 0 1 2 3 4 5
6 7 8 9 .

ALCANCE

ESPACIAL: (OPCIONAL)

TEMPORAL: (OPCIONAL)

TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Ingeniero Químico

NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:

Pregrado

ÁREA DE ESTUDIO:

Ingeniería de procesos

INSTITUCIÓN:

Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui

METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

DERECHOS

De acuerdo con el artículo 41 del reglamento de Trabajo de Grado de la Universidad de Oriente: "Los Trabajos de Grado son de exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados por otros fines con el consentimiento del consejo de núcleo respectivo, quien lo participará al consejo universitario".

Álvarez G, Carlos J
AUTOR

Héctor Gutiérrez
TUTOR

Fidelina Moncada
JURADO

Arturo Rodolfo
JURADO

Yraima Salas
POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS