

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE H₂S EN SÓLIDOS A BASE DE ZnO UTILIZADOS COMO ENDULZANTES DEL GAS NATURAL

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Julio H., Giovanni
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE H₂S EN SÓLIDOS A BASE DE ZnO UTILIZADOS COMO ENDULZANTES DEL GAS NATURAL

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Trino Romero
TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Francisco Navarro

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Julio H., Giovanni
Para optar al Título
de Ingeniero Químico


Caracas, 2011

Caracas, Noviembre de 2011

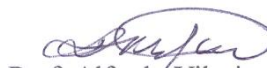
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Giovanni J. Julio H., titulado

**ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE H₂S EN
SÓLIDOS A BASE DE ZnO UTILIZADOS COMO
ENDULZANTES DEL GAS NATURAL**

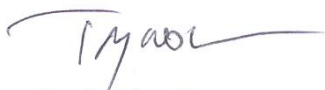
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



Prof.^a Johliny Casanova
Jurado



Prof. Alfredo Vilorio
Jurado



Prof. Trino Romero

TUTOR ACADÉMICO



MSc. Francisco Navarro

TUTOR INDUSTRIAL

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios por haberme permitido estar en este mundo y conocer a las personas que ahora están a mi lado. A mi madre Flor que ha sido pilar fundamental en mi formación personal y académica, con su constancia y dedicación me ha demostrado que todo es posible en esta vida, esto se lo debo a ella. A mi padre Fernando que con su paciencia me ha sabido escuchar cada vez que he tenido una necesidad y también me ha apoyado en todo desde mi infancia, esto es para ti. A la universidad Central de Venezuela, por darme el privilegio de acogerme en sus aulas y conocer la belleza de sus obras de artes, su arquitectura incomparable y sobre todo la diversidad de sus estudiantes, nada de esto sería lo mismo sin haberte tenido a ti como alma mater. A mis tutores Trino Romero y Francisco Navarro por guiarme y contribuir a mi formación, gracias por su tiempo y disposición y creer en mí. A mi hermana Jennifer que ha sido como una segunda madre para mí siempre pendiente de todo lo que necesito, eres demasiado especial en mi vida, a mi hermano y colega Johnny por haberme mostrado el camino de la ingeniería y haber sembrado esa semillita de ser un profesional, gracias por cada una de esas palabras de aliento durante toda la carrera definitivamente fuiste mi inspiración. A mi tía Aura que también ha sido como una segunda madre para mí, gracias por ayudarme a hacer mi vida más fácil, me faltara vida para agradecerte todo lo que has hecho por mí. A mis tíos Omar, Eloina, Auristela, Carlos, Mariester y Rodolfo por tenderme la mano cuando lo necesite. A mis amigos que son la familia que se escoge en la vida, a Miguel que aunque no lo vea a diario sé que puedo contar con el para lo que sea, a Ramon, Giankhar, Emilio, Ritzel, Leyra que desde que éramos unos adolescentes logramos formar una amistad que aún perdura, han sido mis amigos para las alegrías y para las tristezas, a mis amigos de la universidad Daniel, Patricia, Blanca, Theo, Simon, Andreina, Barbara, Yirvida, por tantas horas de desvelo para un examen o por unas cervezas, a mis amigos del aula magna de verdad una experiencia inolvidable a Rosmir, Adriana, Omar, Carolina, Rafael, Rainer, Joile, Daniel, Gabo U, Gabriel, Evelyn. Al compadre, Gina, La negra, Jesus, Yefferson por hacer de mis vacaciones algo diferente también han sido muy importante en mi vida. A las personas que me ayudaron en Intevp Patricia, Blanca, Mavir, Milton, Samuel, Kenny, Jesus, Oriana, Grey, Yennifer, Jhaison, Sennis, Lorena. Y a una persona que ha llegado recientemente a mi vida pero que definitivamente la ha cambiado, gracias por llegar a mi vida y creer en mi Geraldine Carmona, también me has ayudado a cumplir esta meta.

Julio H., Giovanni J.

**ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE H₂S EN
SÓLIDOS A BASE DE ZnO UTILIZADOS COMO
ENDULZANTES DEL GAS NATURAL**

**Tutor Académico: Prof. Trino Romero. Tutor Industrial: MSc. Francisco
Navarro Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. Año 2011**

Palabras Clave: Endulzamiento de Gas, Sulfuro de Hidrógeno, Lecho Sólido,
Pruebas Estáticas, Óxido de zinc

Resumen. El objetivo de este trabajo de investigación consistió en el estudio de la capacidad de absorción de H₂S en sólidos a base de ZnO utilizados como endulzantes del gas natural. Dicho estudio se realizó en autoclaves de acero inoxidable, utilizando un ambiente de H₂S puro y una mezcla N₂-H₂S. Se realizó la caracterización fisicoquímica de los sólidos estudiados por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y determinación de área superficial por (BET). Las pruebas de capacidad de absorción se llevaron a cabo a diferentes condiciones de temperatura, humedad y presión. Se estudió el efecto de cada una de estas variables sobre la capacidad de absorción. Se asumió una cinética de primer orden y se determinó la constante de velocidad k, a las diferentes condiciones de estudio. El sólido A presentó un área superficial de 41 m²/g mientras que la del sólido B fue de 5 m²/g por otra parte el volumen de poro fue de 0,26 cm³/g para el sólido A y de 0,01 cm³/g para el sólido B esto explica por qué el sólido A presentó mayores valores de capacidad de absorción en todas las condiciones. A medida que aumentaba la temperatura disminuía la capacidad de absorción lo que era de esperarse ya que la reacción es exotérmica, a 120 psi se obtuvieron mayores valores de capacidad de absorción que a 50 psi tanto para el sólido A como para el sólido B. La humedad tuvo un efecto significativo para el sólido B mejorando tanto la conversión como la capacidad de absorción, mientras que para el sólido A no tuvo un efecto relevante.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	5
INTRODUCCIÓN.....	6
CAPÍTULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	7
Planteamiento del problema.....	7
Antecedentes.....	8
Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante.....	11
OBJETIVOS.....	15
Objetivo General.....	15
Objetivos Específicos.....	15
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO.....	16
EL GAS NATURAL.....	16
Características del Gas Natural.....	17
Impurezas del gas natural.....	18
Técnicas de remoción de H ₂ S del gas natural.....	20
Procesos con solventes químicos.....	20
Procesos con solventes físicos.....	20
Procesos con solventes mixtos.....	20
Procesos de conversión directa.....	21
Procesos de lecho sólido.....	21
Absorbentes a base de óxido de hierro y óxido de zinc.....	22
CAPITULO III MARCO METODOLOGICO.....	25
Método de BET.....	25
Difracción de Rayos X (DRX).....	25

Microscopa Electrónica de Barrido (MEB).....	25
Capacidad de absorción de H ₂ S en condiciones estáticas.....	26
Condiciones experimentales.....	27
Montaje experimental.....	28
Chequeo previo al montaje del ensayo.....	29
Montaje del ensayo.....	29
Desmontaje del ensayo.....	30
Cinética de la absorción de H ₂ S sobre ZnO.....	30
CAPITULO IV. RESULTADOS.....	32
Caracterización fisicoquímica de los absorbentes a base de ZnO.....	32
Difracción de Rayos X (DRX).....	36
Capacidad de Absorción de H ₂ S.....	39
Velocidad de la reacción.....	53
CAPITULO V. CONCLUSIONES.....	55
RECOMENDACIONES.....	56
BIBLIOGRAFÍA.....	57
APENDICE.....	59
CONVERSIÓN DE H ₂ S.....	59

INDICE DE FIGURAS

	Página
Figura N° 1. Esquema del modelo cinético de conversión progresiva.....	10
Figura N° 2. Esquema del modelo núcleo sin reaccionar.....	11
Figura N° 3. Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos	12
Figura N° 4. Cadena de valor del gas natural.....	16
Figura N° 5. Diagrama de proceso de reactores de lecho fijo.....	21
Figura N° 6. Equipo de capacidad de absorción.....	28
Figura N° 7. Curva de distribución Granulométrica Sólido A.....	33
Figura N° 8. Curva de distribución Granulométrica Sólido B.....	33
Figura N° 9. Microscopía Electrónica de barrido del Sólido A.....	34
Figura N° 10. Microscopía Electrónica de barrido del Sólido B	35
Figura N° 11. Difractograma de composición elemental del sólido A.....	35
Figura No 12. Composición elemental del sólido A.....	36
Figura N° 13. Difractograma de composición elemental del sólido B.....	36
Figura N° 14. Composición elemental del sólido B.....	37
Figura N° 15. Difractograma del Sólido A.....	38
Figura N° 16. Difractograma del Sólido B.....	39
Figura N° 17. Conversión del Sólido A en función del tiempo a las temperaturas: 40, 80 y 120 °C para el Sólido A	40
Figura N° 18. Conversión de H ₂ S en función del tiempo para el Sólido B a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C.	41
Figura N° 19. Conversión de H ₂ S en función del tiempo para los sólidos A y B a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C.....	42
Figura N° 20. Conversión de H ₂ S en función del tiempo para el Sólido A húmedo a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C.....	43

Figura N° 21. Conversión de H ₂ S en función del tiempo para el Sólido B húmedo a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C.....	44
Figura N° 22. Conversión de H ₂ S en función del tiempo para los sólidos A y B humedos a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C.....	45
Figura N° 23. Capacidad de Absorción del Sólido A en función de la temperatura..	46
Figura N° 24. Capacidad de Absorción del Sólido B en función de la temperatura..	47
Figura N° 25. Capacidad de Absorción de los Sólidos A y B en función de la temperatura a 120 psi.....	48
Figura N° 26. Capacidad de Absorción del sólido A en función de la temperatura, relación mlar H ₂ S/H ₂ O =1/2.....	49
Figura N° 27. Capacidad de Absorción del sólido B en función de la temperatura, relacion H ₂ S/H ₂ O = 1/2.....	50
Figura N° 28. Capacidad de Absorción de los sólidos A B en función de la temperatura. P= 120 psi, relacion H ₂ S/H ₂ O = 1/2.....	51
Figura N° 29. Capacidad de Absorción de los Sólido A y B en función de la temperatura.....	52
Figura N° 30. Velocidad de Reacción de los Sólidos A y B con una relación H ₂ S/H ₂ O 1/2.....	53

INDICE DE TABLAS

	Página
Tabla N° 1. Composición del gas natural en las diferentes áreas de Venezuela.....	17
Tabla N° 2. Técnicas de remoción de H ₂ S (Martínez 1994).....	24
Tabla N° 3. Ensayos de capacidad de absorción 100% H ₂ S. Condiciones Experimentales.....	27
Tabla N° 4. Ensayos de capacidad de absorción para una mezcla H ₂ S/N ₂ . Condiciones Experimentales.....	27
Tabla N° 5. Características Físicas de los absorbentes a base de ZnO.....	32
Tabla N° 6. Constante de velocidad en función de la temperatura.....	54

INTRODUCCIÓN

Venezuela es considerada una de las naciones más importantes como potencial suplidor de energía por sus cuantiosas reservas de gas, además de las de petróleo. Actualmente, Petróleos de Venezuela (PDVSA) impulsa grandes proyectos y prevé aumentar la producción de combustibles, ya que ocupa un importante espacio en el escenario energético mundial y regional, con un crecimiento continuo de la demanda. La importancia del gas natural como recurso energético radica principalmente en el bajo impacto ambiental que tiene en el uso como combustible en comparación con otros carburantes (Appert,2002).

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

La presente investigación tiene como propósito el estudio de la capacidad de absorción de H_2S en sólidos a base de ZnO para el endulzamiento del gas natural, esto con la finalidad de determinar la capacidad de absorción de los mismos y las condiciones de operación óptima a la cual se lleve a cabo la reacción.

El Capítulo I comprende los fundamentos de la investigación. El Capítulo II describe el marco teórico. El Capítulo III se muestra el marco metodológico. En el Capítulo IV se presentan los resultados y su respectiva discusión.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se expone el planteamiento del problema y los objetivos que se desean alcanzar para llevar a cabo este Trabajo Especial de Grado.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos parafínicos constituido por metano, en mayor proporción y otros hidrocarburos en proporciones menores y decrecientes. Se ubica dentro de las fuentes energéticas no renovables y es considerado como el combustible fósil más amigable al ambiente. Es un recurso versátil en su uso, bien sea como fuente de energía o como insumo petroquímico y siderúrgico, de allí su importancia dentro del mercado energético mundial. El CO_2 y el H_2S son compuestos que están presentes en el gas natural, que al reaccionar con agua pueden formar ácidos, por lo cual reciben la denominación de gases ácidos. La presencia de éstos puede ocasionar problemas como: disminución del poder calorífico del gas, corrosión por presencia de H_2S y CO_2 y en la combustión se puede formar SO_2 sustancia también altamente tóxica y corrosiva. El endulzamiento del gas se realiza con el fin de eliminar estos contaminantes (Cirnefazs Internacional, 2010).

Debido a los inconvenientes antes mencionados existen características mínimas de calidad que se deben cumplir. La norma COVENIN 3568 establece que el límite máximo de H_2S que puede contener el gas natural es de 12 ppmv. (Norma COVENIN 3568-2:2000) y para el 2013 se debe llegar a 4,6 ppmv, mientras que la cantidad máxima de CO_2 es 2% molar (Norma técnica aplicable (NTA), 2007).

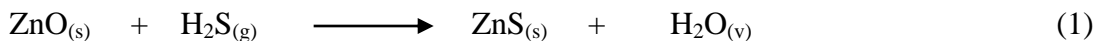
Para cumplir con las restricciones ambientales es necesario disminuir las concentraciones de H_2S y CO_2 en el gas natural hasta niveles permisivos, para ello se

utilizan diferentes tecnologías. Este trabajo se enfoca en la remoción de H₂S con absorbentes sólidos, los cuales están compuestos por óxidos metálicos de hierro, zinc, calcio o magnesio, los cuales muestran una alta selectividad por el H₂S (Uribe, 2008). Mediante la prueba de capacidad de absorción se puede medir la eficiencia de los absorbentes, que consiste en comparar los gramos de H₂S absorbidos por gramo de absorbente sólido. Uno de los parámetros que se desea conocer cuando se trabaja con absorbentes sólidos es la saturación del lecho, esto se puede determinar conociendo la cinética de la reacción, permitiendo esto: establecer el mecanismo de la reacción, obtener datos experimentales de velocidad, utilizar correlaciones con los datos obtenidos mediante ecuaciones u otros medios, así como el diseño adecuado de reactores químicos. (Fogler, 2001).

En los últimos años INTEVEP ha desarrollado una línea de investigación sobre los absorbentes sólidos, incluyendo pellas de óxidos de hierro, un absorbente comercial patentado por la empresa SulfaTreat[®] que utiliza un material de óxido de hierro granulado y algunos estudios con óxidos de zinc a diferentes condiciones de operación. En el presente trabajo, se estudiarán diferentes sólidos a base de ZnO, para demostrar su eficiencia y determinar una cinética preliminar del sistema.

ANTECEDENTES

Por muchos años el óxido de zinc ha sido el absorbente preferido para remover trazas de sulfuro de hidrógeno del gas natural. El óxido de zinc se encuentra generalmente en forma de cilindros extrudidos. El sulfuro de hidrógeno reacciona con el óxido de zinc de la siguiente manera (Kohl y Nielsen, 1997):



La cantidad máxima de sulfuro que puede absorber está en el orden de 30-40 lb de H₂S por cada 100 lb de absorbente dependiendo del material que se use en específico.

La constante de equilibrio para esta reacción es la siguiente:

$$K_p = P_{H_2O}/P_{H_2S} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde P_{H_2O} y P_{H_2S} son las presiones parciales de agua y sulfuro de hidrógeno respectivamente en la fase gas. La constante de equilibrio disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura debido a que esta reacción es exotérmica.

Levenspiel (1987) denomina a las "reacciones sólido-fluido" reacciones heterogéneas en las que un gas o un líquido se ponen en contacto con un sólido, que al reaccionar se transforma en producto. Para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas con el fluido que las rodea, consideramos dos modelos idealizados: el de conversión progresiva y el de núcleo sin reaccionar. El modelo del núcleo sin reaccionar parece que, en la inmensa mayoría de los casos, representa una mayor aproximación al comportamiento real.

A continuación se describen cada uno de estos modelos (Levenspiel, 1987):

Modelo de conversión progresiva: En la conversión progresiva el gas reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la masa de la partícula sólida, aunque lo más probable es que las velocidades de reacción sean diferentes en distintos lugares de esta partícula sólida. Por consiguiente el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula.

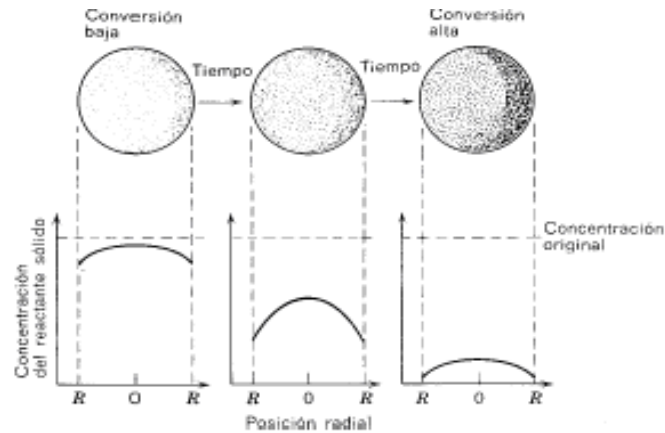


Figura N° 1. Esquema del modelo cinético de conversión progresiva (Levenspiel, 1987).

La Figura N° 1 muestra el modelo de conversión progresiva donde la partícula va reaccionando de manera uniforme pasando de una conversión baja al inicio de la reacción a una conversión alta al final de la misma habiendo reaccionado la mayor parte de la partícula.

Modelo de núcleo sin reaccionar: En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida; después la zona de reacción se desplaza hacia el interior de la masa del sólido, dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte. De este modo durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que transcurre la reacción.

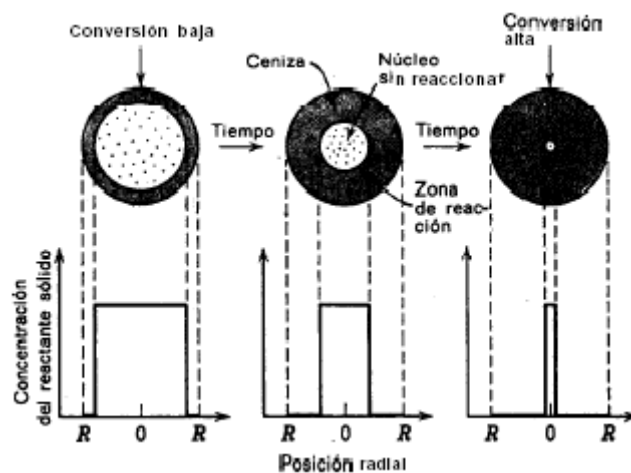


Figura N° 2. Esquema del modelo núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 1987).

La Figura N° 2 presenta el modelo del núcleo sin reaccionar donde la partícula va reaccionando en una especie de capas dejando finalmente el núcleo sin reaccionar, obteniéndose una conversión alta.

Comparación de los modelos y la operación real

Al cortar y examinar la sección transversal de las partículas que han reaccionado parcialmente, en general se encuentra un material sólido que no ha reaccionado, rodeado de una capa de cenizas. El contorno de este núcleo que no ha reaccionado puede no estar siempre tan perfectamente definido como se representa en el modelo. Sin embargo la observación de un elevado número de casos, indica que la mayor parte de las veces, el modelo del núcleo sin reaccionar se ajusta mejor al comportamiento real que el modelo de conversión progresiva.

Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante

Este modelo fue primeramente desarrollado por Yagi y Kunii (1955) considerando que durante la reacción se presentan sucesivamente las cinco etapas siguientes.

Etapa 1. Difusión del reactante gaseoso A hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.

Etapa 2. Penetración y difusión del compuesto, a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.

Etapa 3. Reacción del reactante gaseoso con el sólido en la superficie de reacción.

Etapa 4. Difusión de los productos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.

Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

Es frecuente que no se presente alguna de estas etapas por ejemplo, si no se forman productos gaseosos o si la reacción es irreversible, las etapas 4 y 5 no contribuyen directamente a la resistencia de la reacción.

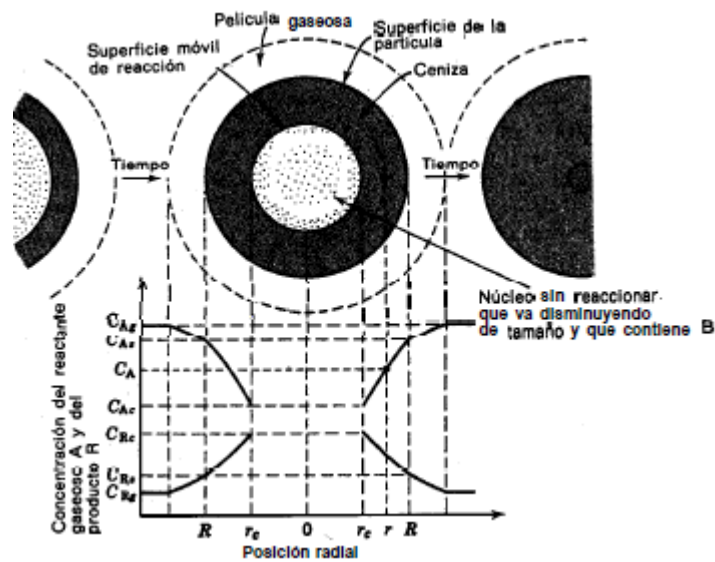


Figura N° 3. Representación de las concentraciones de los reactantes y de los productos para la reacción $A_{(g)} + bB_{(s)} \longrightarrow rR_{(g)} + sS_{(s)}$ (Levenspiel, 1987)

Fogler (2001) demostró que la velocidad de desaparición de A, $-r_A$ depende de la temperatura y la composición, y en el caso de muchas reacciones se puede escribir

como el producto de una constante de velocidad de reacción k y una función de las concentraciones de las diversas especies que participan. La constante de velocidad de reacción k también se conoce como velocidad de reacción específica y depende marcadamente de la temperatura.

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

$-r_A$ = velocidad de reacción (concentración/tiempo)

k_A = constante de velocidad (depende del orden de la reacción)

C_A = Concentración del reactante A (concentración)

α = orden de la reacción con respecto al reactante A (adimensional)

C_B = Concentración del reactante B (concentración)

β = orden de la reacción con respecto al reactante B (adimensional)

Huiling y colaboradores, (2001) Explican que el óxido de zinc es conocido por ser usado como un absorbente altamente eficiente para el tratamiento de derivados del petróleo, del gas y gases sintetizados químicamente, llevando esto a concentraciones muy bajas de sulfuro de hidrógeno debido a la alta capacidad de absorción del mismo. Mediante el análisis termogravimétrico en condiciones dinámicas realizaron pruebas entre 200°C hasta 320°C a un flujo de H₂S de 800 ml/min. Los resultados demuestran que la velocidad inicial de remoción de H₂S está controlada por reacción en la superficie. Finalmente llegaron a la conclusión que el comportamiento de la absorción de H₂S con ZnO está bien descrito por el modelo del núcleo sin reaccionar.

Vargas, (2002) evaluó diferentes absorbentes de H₂S tanto sólidos como líquidos, con el objetivo de estudiar la factibilidad del uso de estas sustancias en la remoción del H₂S en el gas natural. Se determinó la capacidad de absorción de H₂S, la influencia de la temperatura sobre la eficiencia de los absorbentes sólidos y líquidos, en la captura de H₂S en condiciones estáticas. Los resultados obtenidos mostraron que los

absorbentes evaluados son altamente selectivos, y su eficiencia depende de la temperatura.

Yoll (2004) estudió la influencia de parámetros operacionales en el comportamiento de lechos sólidos usados para la remoción de H_2S en corrientes de Gas Natural, específicamente la influencia tanto del agua como de la temperatura, en el comportamiento de secuestrantes sólidos de H_2S en atmósfera de H_2S y CO_2 en condiciones estáticas. Evaluó dos secuestrantes sólidos con el fin de compararlos: Una mezcla comercial e INTSORB[®]. Los resultados mostraron que la presencia de agua puede afectar la capacidad de remoción de H_2S de este último.

Navarro, (2009) estudió a escala laboratorio el rendimiento de sólidos a base de óxido de zinc como absorbentes de H_2S . Los sólidos utilizados presentaron diferente área superficial y porosidad. Mediante pruebas de determinación de la capacidad de absorción evaluó la presencia de H_2S puro durante 24 horas a diferentes temperaturas: 40, 80 y 120°C, combinado con condiciones húmedas y secas. Se concluyó que el agua influye de forma favorable en la capacidad de absorción de ambos sólidos.

Uribe, (2008) centra su estudio en desarrollar un absorbente sólido en forma de pella elaborado a partir de materia prima nacional, específicamente óxidos de hierro con aglomerantes de: vermiculita y almidón. Las pellas son de 0,5 cm de diámetro y con un 5% p/p de vermiculita. El sólido mostró una capacidad de absorción de 0,20 lb de H_2S / lb de absorbente. El modelo de interacción gas-sólido del núcleo sin reaccionar fue el que mejor se ajustó al proceso de remoción observado.

PDVSA-Intevep ha venido desarrollando desde el año 1995 un absorbente sólido del tipo lecho fijo, para la remoción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) del gas natural. Actualmente este producto surge como una alternativa frente al producto comercial de altos costos operativos. El mismo es usado de forma masiva en las operaciones de endulzamiento de gas natural en el país. Adicionalmente el crecimiento previsto en la

demanda de gas para los próximos años permite pronosticar la necesidad de instalar nuevos procesos en los complejos gasíferos de PDVSA.

Por este motivo la gerencia técnica de gas de PDVSA-Intevep tiene la necesidad de desarrollar tecnologías en cuanto a absorbentes sólidos que sean más eficientes.

OBJETIVOS

Objetivo General

Realizar el estudio de la capacidad de absorción de H_2S en sólidos a base de ZnO utilizados como endulzantes de gas natural.

Objetivos Específicos

1. Caracterizar de manera fisicoquímica los sólidos a base de ZnO mediante la determinación de: área superficial específica, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido.
2. Determinar la capacidad de absorción de H_2S en los sólidos a base de ZnO.
3. Estudiar el efecto de las condiciones de operación: temperatura, presión parcial de H_2S , en la capacidad de absorción de los sólidos estudiados.
4. Estudiar la cinética de reacción de los sólidos estudiados.
5. Determinar de la constante k de velocidad y el efecto de la temperatura.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

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

EL GAS NATURAL

El gas natural es un combustible fósil formado por un conjunto de hidrocarburos que, en condiciones de reservorio, se encuentran en estado gaseoso o en disolución con el petróleo. Se encuentra en la naturaleza como «gas natural asociado» cuando está acompañado de petróleo y como «gas natural no asociado» cuando no está acompañado de petróleo. El principal componente del gas natural es el metano, que usualmente constituye el 80% del mismo. Sus otros componentes son el etano, el propano, el butano y otras fracciones más pesadas como el pentano, el hexano y el heptano. (Graziani, 2002).

La Figura N° 4 presenta de una manera esquematizada todos los procesos involucrados en la valorización del gas natural:

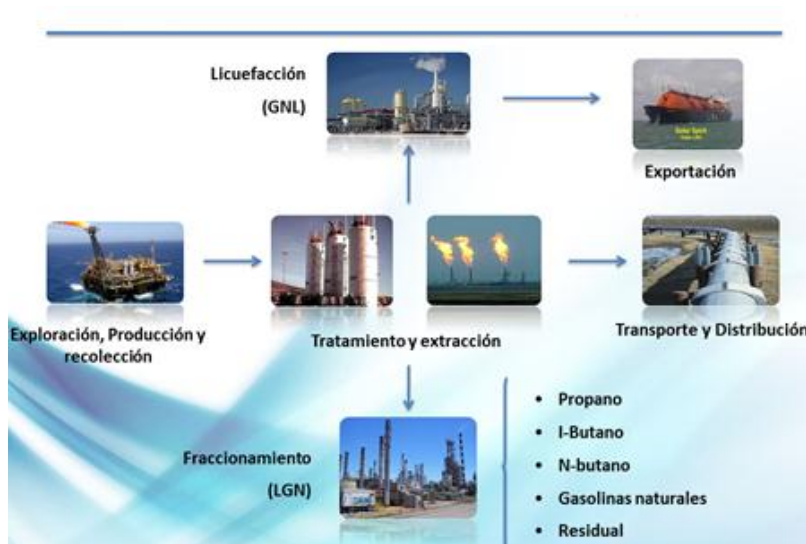


Figura N° 4. Cadena de valor del gas natural

En la Figura N° 4 se observa la cadena de valor del gas natural donde se puede apreciar desde la exploración y producción, pasando por la licuefacción, el tratamiento, la extracción y el fraccionamiento, para finalmente ser transportado, distribuido o exportado según sea el caso. El presente trabajo tiene su campo de acción en la parte del tratamiento que es el proceso que permite eliminar todos los productos no deseados ya sean por problemas operacionales, ambientales, o a la salud.

En la Tabla N° 1 se presentan algunas composiciones típicas del gas natural en diferentes áreas de Venezuela.

Tabla N° 1 Composición del gas natural en las diferentes áreas de Venezuela
 (Martínez, 1994)

Componentes	Área de procedencia			
	Occidente (Asociado)	Guárico (Libre)	Oriente (Asociado)	Costa Afuera (Libre)
Metano (%)	73,10	90,60	75,10	90,50
Etano (%)	11,00	2,60	8,00	5,00
C ₃₊ (%)	11,00	2,8	7,6	4,2
Dióxido de carbono (%)	4,40	4,00	9,20	0,20
Nitrógeno (%)	0,50		0,10	0,10
H ₂ S (ppmv)	6 - 20.000	50	0-300	0

Características del Gas Natural

El gas natural es por lo general una mezcla homogénea, en proporciones variables de hidrocarburos parafínicos, denominados alcanos. A los alcanos también se les denomina Hidrocarburos Saturados, nombre que está relacionado con la hibridación (sp³) del carbono, lo que indica que tiene cuatro (4) orbitales híbridos. Este tipo de hibridación hace referencia que debe de existir un enlace simple entre los carbonos, enlace difícil de romper, es por lo que reciben el nombre de saturados, a diferencia de

los alquenos y alquinos, que también son parte de los hidrocarburos parafínicos, pero estos son hidrocarburos insaturados, ya que los alquenos tienen hibridación (sp^2), por lo que hay un doble enlace entre los carbonos, y los alquinos tienen hibridación (sp), luego debe haber un triple enlace entre carbono-carbono, y por lo tanto los alquenos y los alquinos son insaturados.

Impurezas del Gas Natural (Martínez, 1994)

Las principales impurezas del gas natural son: el dióxido de carbono (CO_2); Sulfuro de Hidrógeno (H_2S); y en menor proporción gases inorgánicos, como el nitrógeno (N_2), monóxido de carbono (CO), oxígeno (O_2), vapor de agua (H_2O), y metales como mercurio. Algunas de estas impurezas causan verdaderos problemas operacionales, como son la corrosión en los equipos y en las tuberías de transporte.

El Vapor de Agua

Es una de las impurezas más común en el gas natural y puede causar una serie de problemas operacionales, tales como interrupción del flujo de gas o bloqueo de válvulas e instrumentos por formación de hidratos de gas, la reducción del valor calorífico del mismo, y puede causar corrosión interna en las instalaciones por reacción con el dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, formando los ácidos agrios del gas.

El Dióxido de Carbono

Este es un gas sin color, olor ni sabor que se encuentra presente en el gas natural, no es tóxico y desempeña un importante papel en el ciclo del carbono. Dada su presencia natural en la atmósfera y su baja toxicidad, no se debería de considerar un componente que contamina el medio ambiente, pero es un gas que produce efecto invernadero. Hay que tener en cuenta, que en el caso del gas natural, la toxicidad o contaminación del dióxido de carbono está relacionado fundamentalmente, con la reacción que se produce entre el dióxido de carbono y el agua, para formar sustancias corrosivas, como los carbonatos, bicarbonatos, y el ácido carbónico.

El Ácido Sulfhídrico o Sulfuro de Hidrógeno (H₂S)

Es un gas contaminante presente en el gas natural. Su eliminación debe realizarse antes de ser inyectado en el sistema de tubería de transporte o distribución. Por su alto poder corrosivo y de contaminación ambiental la exposición a niveles bajos por periodos prolongados puede causar irritación de los ojos, dolor de cabeza, fatiga y su inhalación frecuente por el ser humano afecta el hígado.

El Monóxido de Carbono (CO)

Este es un gas tóxico incoloro e inodoro. Es el producto de la combustión incompleta en condiciones de deficiencia de oxígeno, y se encuentra en el gas natural en el orden de los ppm (v/v).

El Nitrógeno (N₂)

Este elemento se encuentra presente en el gas natural lo que ocasiona una reducción en su valor calorífico, en grandes concentraciones genera la formación de óxidos de nitrógeno, que en presencia de humedad se transforma en ácido nítrico.

Los Mercaptanos (RSH)

Estos son compuesto orgánicos que contiene el grupo RSH, llamado grupo (tiol) o sulfhidrilo). Los mercaptanos son análogos de los alcoholes y los fenoles. Los mercaptanos son compuestos que tienen su origen en los compuestos azufrados, también reciben el nombre de tioles. Estos componentes se forman por la presencia de sulfuro de hidrógeno.

Existen diferentes tecnologías usadas para remover los gases ácidos del gas agrio, que de acuerdo a los principios fisicoquímicos y concentración de gases ácidos se establecen los esquemas de procesos.

Técnicas de remoción de H₂S del gas natural

A continuación se resumen los diferentes procesos existentes para la remoción de impurezas en el gas natural.

Procesos con solventes químicos

En estos procesos de captura del CO₂ y/o H₂S del gas natural reaccionan químicamente con un componente activo, para formar compuestos inestables en un solvente que circula dentro de la planta. La solución rica, inestable se puede separar en sus integrantes originales mediante la aplicación de calor y/o por reducción de la presión de operación, para liberar los gases ácidos y regenerar el solvente. Los más usados son las aminas como la mono-etanol-amina (MEA) y Diglicol-Amina (DGA) (Martínez, 1994).

Procesos con solventes físicos

Estos procesos se caracterizan por su capacidad de absorber, de manera preferencial, diferentes componentes ácidos de la corriente de hidrocarburos. También llevan asociado calor de solución, el cual es considerablemente más bajo que el calor de reacción en los procesos de solventes químicos. Como se puede anticipar la absorción trabaja mejor con alta presión parcial del gas ácido y bajas temperaturas. La carga de gas ácido en el solvente es proporcional a la presión parcial del componente ácido del gas que se desea tratar. Los procesos comercializados son el Selexol que utiliza como solvente el dimetileter de polietilenglicol y el Rectisol que utiliza metanol (Martínez, 1994).

Procesos con solventes mixtos

Los procesos híbridos trabajan con combinaciones de solventes físicos y químicos y, naturalmente presentan las características de ambos. La regeneración se logra por separación en múltiples etapas y fraccionamiento. Dependiendo de la composición del solvente, pueden remover CO₂, H₂S, CS₂ y mercaptanos. La selectividad hacia el H₂S se logra ajustando lo composición del solvente y/o tiempo de contacto y

fraccionamiento. Un ejemplo es el proceso Sulfinol que usa un solvente físico y una alcanolamina (Martínez, 1994).

Procesos de conversión directa

Los procesos de conversión directa se caracterizan por la selectividad hacia la remoción del sulfuro de hidrogeno (H_2S). El H_2S es removido preferencialmente de la corriente de gas por un solvente que circula en el sistema. Los solventes pueden ser reducidos fácilmente por el H_2S y rápidamente oxidados por el aire, para producir azufre elemental. El más importante de estos procesos es el Claus, desarrollado en 1983 (Martínez, 1994).

Procesos de lecho sólido

Existen varias técnicas que utilizan lechos sólidos para la remoción de H_2S , CO_2 , H_2O entre otros, debido a las dificultades operacionales no son recomendados para volúmenes mayores a 15 MMPCDN (millones de pie cúbico por día en condiciones normales) en procesos de endulzamiento, entre los procesos se encuentran las mallas o tamices moleculares así como el proceso de esponja de hierro, y el de óxido de zinc (Martínez, 1994).

La Figura N° 5 presenta un esquema del proceso de Lecho Fijo

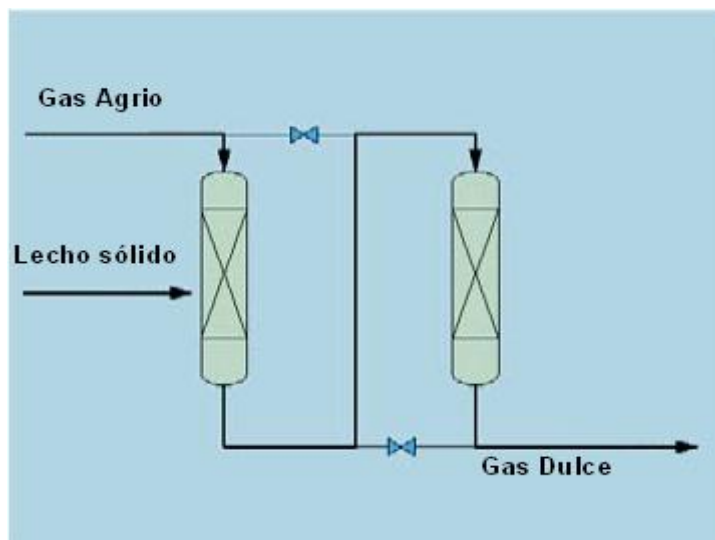


Figura N° 5. Diagrama de proceso de reactores de lecho fijo

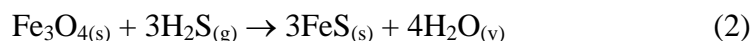
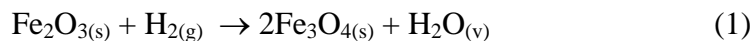
En la Figura N° 5 se representa un esquema sencillo de un proceso de lecho sólido. Por la parte superior entra el gas agrio y por la parte inferior sale el gas dulce. Hay un segundo lecho para hacer mantenimiento y cambiarse al momento de saturarse el mismo

Existen propiedades que caracterizan estos absorbentes como son (Martínez, 1994):

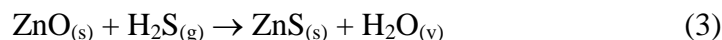
- Capacidad de remoción: es la capacidad de remover en su totalidad las impurezas del gas natural y se expresa en lb soluto/lb absorbente.
- Estabilidad: es la propiedad del absorbente de mantener sus cualidades en especial la capacidad de absorción y selectividad durante un tiempo prolongado de uso.
- Selectividad: es la propiedad del sólido de favorecer la captura de determinada especie en presencia de mezclas de gases.

Absorbentes a base de óxido de hierro y óxido de zinc

Por muchos años el sulfuro de hidrógeno era eliminado en lechos sólidos a base de óxido de hierro mediante el proceso de absorción. Generalmente se usa en forma de Fe_2O_3 y luego convertido en presencia de hidrógeno a Fe_3O_4 de acuerdo con la reacción (Martínez, 1994):



El óxido de hierro es un material económico y tiene una alta capacidad de absorción, pero no es el absorbente adecuado para usarlo como desulfurizador ya que en el equilibrio la presión parcial del sulfuro de hidrógeno es muy alta. Actualmente se usan lechos de óxido de zinc. El óxido de zinc reacciona completamente con el sulfuro de hidrógeno de acuerdo a la reacción exotérmica (Martínez, 1994):



El proceso de desulfuración en presencia de óxido de zinc puede ser descrito en cinco pasos después de la transferencia de masa y la difusión en los poros:

1. Absorción superficial de sulfuro de hidrogeno gaseoso sobre el óxido de zinc
2. Disociación de la molécula de gas en la superficie del óxido de zinc



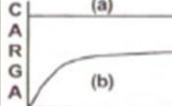
3. Reacción irreversible en la superficie.
4. Migración del ion sulfuro a la superficie.
5. Penetración del sulfuro en los cristales del óxido de zinc

El ZnO es un absorbente ampliamente usado en las refinerías y procesos petroquímicos para la remoción de H₂S, ya que tiene una cinética y una capacidad de absorción bien predecible. El costo de producción del ZnO es bajo comparado con otros absorbentes, como tamices moleculares u óxidos de titanio-zinc. La reutilización de este absorbente no es rentable hasta el presente en la industria química. Adicionalmente la deposición de los desechos sólidos no son considerados peligrosos. A diferencia de otros absorbentes de óxidos de metales como cobre o hierro, el ZnO es más estable y no se reduce con facilidad en presencia de H₂. (Sun, Modi, Liu, Lesieur, Buglass, 2007).

Membranas: Un proceso cuyo interés se viene incrementando es el uso de membranas permeables para la separación del gas ácido. La separación se logra mediante propiedades de diferencias de afinidad/difusividad. El efecto de separación no es absoluto y por lo tanto, siempre habrá pérdidas de hidrocarburos en la corriente de gas ácido. Cualquier corriente permeabilizada contendrá cantidades significativas de hidrocarburos (Martínez, 1994).

En la Tabla N° 2 se muestran los diferentes tipos de proceso de remoción de H₂S, en la cual se señala la carga, la cantidad de H₂S a retirar, la pureza requerida en el proceso, la energía que consume el regenerador y por último la aplicación típica de cada técnica.

Tabla N° 2 Técnicas de remoción de H₂S (Martínez 1994)

	SOLVENTES QUÍMICOS	SOLVENTES FÍSICOS	CONVERSIÓN DIRECTA	LECHO SECO
PRINCIPIOS DE REMOCIÓN DE H ₂ S	REACCIÓN QUÍMICA	ABSORCIÓN FÍSICA	CONVERSIÓN QUÍMICA A AZUFRE	A) ADSORCIÓN QUÍMICA B) ADSORCIÓN FÍSICA
CARGA O REMOCIÓN DE H ₂ S	 <p>P H₂S LIMITADA POR ESTEQUIOMETRÍA</p>	 <p>P H₂S PROPORCIONAL A LA PRESION PARCIAL DE H₂S</p>	 <p>P H₂S LIMITADA POR ESTEQUIOMETRÍA</p>	 <p>P H₂S LIMITADA: a) ESTEQUIOMETRÍA b) ÁREA SUPERFICIAL</p>
CANTIDAD DE H ₂ S	GRANDE	MUY GRANDE	BAJA	MUY BAJA
PUREZA REQUERIDA	MODERADA / ALTA	ALTA	MODERADA / ALTA	a) MUY ALTA b) ALTA
ENERGIA EN EL REGENERADOR	GRANDE	BAJA	MODERADA	MODERADA
APLICACIÓN TÍPICA	REMOCIÓN CONTÍNUA GRAN VARIEDAD DE APLICACIONES	REMOCIÓN EN MASA Y REMOCIONES CONTINUAS	PROCESOS CONTINUOS	A) LECHOS PROTECT. B) OPERAC. CÍCLICAS

CAPITULO III

MARCO METODOLOGICO

A continuación se presentan las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización fisicoquímica de los sólidos.

Método de BET

Mediante la aplicación del método de BET, se determina el área superficial específica (ASE) en (m^2/g), el volumen de poro (cm^3/g) y el diámetro de poro promedio en (nm) del sólido según su tamaño, se distinguen microporos (diámetro de poro, $d_{\text{poro}} < 3\text{nm}$), mesoporos ($3\text{nm} < d_{\text{poro}} < 50\text{nm}$) y macroporos ($d_{\text{poro}} > 50\text{nm}$). La distribución de tamaño de poros (porcentaje del volumen de poros correspondiente a cada tamaño) proporciona una información detallada de la estructura porosa de la partícula.

Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X, la longitud de onda constante de la radiación, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Esta técnica permite la identificación de fases cristalinas de los sólidos estudiados.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se utiliza para la observación y análisis de superficies suministrando información de relieve, textura, tamaño y forma de cristales. Las principales aplicaciones de la microscopía electrónica de transmisión son: la determinación de la morfología, forma, dimensiones y posición de

las o partículas observadas en la muestra. La determinación de la cristalografía, permite determinar la posición de los planos cristalinos, los defectos y la determinación de fases o mezcla de fases. Permitiendo el estudio de la morfología de los cristales de los sólidos estudiados.

Capacidad de absorción de H₂S en condiciones estáticas

La prueba de capacidad de absorción consiste en poner en contacto H₂S en estado gaseoso con un absorbente, en este caso se utilizarán dos absorbentes en fase sólida ambos a base de óxido de zinc (Sólidos A y B), esto se realiza en un autoclave, se mide la presión inicial de H₂S y una vez alcanzado el equilibrio se mide nuevamente la presión de H₂S, y con la resta de la presión inicial y final se determina la cantidad absorbida.

Definición de la capacidad de absorción.

$$CA = \frac{\text{masa de H}_2\text{S}}{\text{Masa de absorbente}} \quad \text{Ec. 2}$$

$$CA = \frac{V}{R.T} \left(\frac{(P_o + 14,7)}{Z_o} - \frac{(P_f + 14,7)}{Z_f} \right) \frac{M \cdot d}{m_{abs}} \quad \text{Ec. 3}$$

CA = capacidad de absorción (masa de H₂S/ masa de absorbente)

V = Volumen de H₂S (l)

R = constante universal de los gases 0,082(atm.l/mol.K)

T = Temperatura del ensayo (K)

P_o = Presión inicial del gas (psi)

P_f = Presión final del gas (psi)

Z_o = Factor de compresibilidad inicial (adm)

Z_f = Factor de compresibilidad final (adm)

M = Peso molecular del H₂S (g/mol)

d = factor de conversión 0.068 (atm/psi)

m_{abs} = masa del absorbente (g)

Condiciones experimentales

Con el propósito de simular las condiciones reales en las que actúan los absorbentes, se utilizaron las condiciones estandarizadas por PDVSA-INTEVEP para la evaluación de estos absorbentes (ver tabla N° 3 y 4)

La tabla N° 3 presenta las condiciones experimentales de las pruebas donde se utilizó una alimentación 100 % H₂S.

Tabla N° 3. Ensayos de capacidad de absorción 100% H₂S. Condiciones Experimentales

Condición	Valor
Volumen del autoclave (l)	0,1
Masa de absorbente sólido a evaluar (g)	1,7
Presión inicial de H ₂ S (psi)	50-120
Presión total del autoclave (psi)	50-120
Temperatura (°C)	40-80-120
Humedad	Si/No

La tabla N° 4 presenta las condiciones experimentales de las pruebas donde se utilizó como alimentación una mezcla H₂S/N₂ con una relación molar 1/1.4

Tabla N° 4. Ensayos de capacidad de absorción para una mezcla H₂S/N₂. Condiciones Experimentales

Condición	Valor
Volumen del autoclave (l)	0,1
Masa de absorbente sólido a evaluar (g)	1,7
Presión inicial de H ₂ S (psi)	50
Presión total del autoclave (psi)	120
Temperatura (°C)	40-80-120
Humedad	Si/No

Montaje experimental

En la figura N° 6 se reporta el equipo utilizado en la evaluación de la capacidad de absorción en condiciones estáticas para el H_2S . Los ensayos de capacidad de absorción se realizaron en un autoclave de acero inoxidable que soporta presiones hasta 3000 psig y una temperatura máxima de 375 °C. La capacidad del mismo es de 100 ml. Adicionalmente se cuenta con una manta de calentamiento y un controlador de temperatura PID, modelo PARR 4842 el cual permite mantener la temperatura del sistema en el valor deseado. La inyección del gas a tratar se realizará mediante un sistema de tuberías acopladas a una línea de 250 psig. En caso de que el gas sea o contenga H_2S , los residuos del mismo son desalojados del autoclave hacia una trampa de NaOH al 10% de concentración, con la finalidad de neutralizar los remanentes de gas ácido.

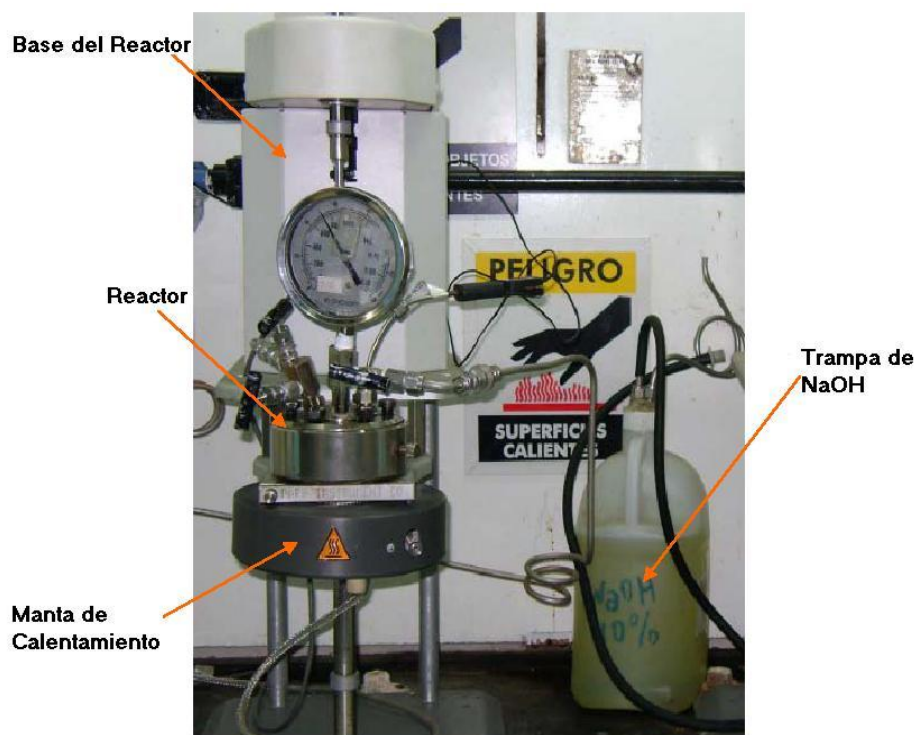


Figura N° 6. Equipo de capacidad de absorción

Tomando en cuenta las condiciones de los ensayos (ver tablas N° 3 y 4), se deben seguir los siguientes pasos (PDVSA, M-0432,2005)

Chequeo previo al montaje del ensayo

- Verificar el sistema extractor de emergencia del laboratorio.
- Asegurarse del correcto funcionamiento de la campana de extracción del lugar de trabajo.
- Verificar las conexiones de las líneas e instrumentos.
- Purgar el sistema de trampa de gases.
- Asegurarse que el reactor se encuentra totalmente limpio en su interior.

Montaje del ensayo

- Colocar el vaso del reactor en la prensa.
- Pesar en la balanza analítica la masa necesaria del absorbente a evaluar.
- Colocar el anillo de seguridad para ajustar la tapa del reactor al vaso.
- Colocar la tapa al vaso del reactor.
- Utilizar las herramientas adecuadas, sellar con firmeza el reactor ajustando los tornillos de las mordazas del reactor para evitar fugas.
- Colocar el reactor en su soporte en la campana de extracción.
- Ajustar la manta de calentamiento al reactor.
- Ajustar la termocupla al reactor.
- Ajustar el sensor de presión al reactor.
- Conectar la bombona o línea de gas a absorber a la válvula de entrada al reactor.
- Presurizar el sistema de acuerdo a las condiciones de estudio.
- Desconectar la bombona o línea de gas a absorber.
- Llevar a cabo el ensayo hasta que la presión se estabilice y permanezca constante.

Desmontaje del ensayo

- Finalizado el ensayo, apague el controlador de temperatura.
- Retirar la manta de calentamiento del reactor.
- Desconectar la termocupla.
- Conectar el sistema de trampa de gases a la válvula de salida del reactor.
- Despresurice el sistema lentamente con el equipo de protección respiratoria adecuado.
- Conecte la bombona o línea de N₂ a la entrada del reactor.
- Realizar un lavado con este gas hasta no detectar el gas en estudio. Si el gas en estudio es H₂S utilice tubos colorimétricos Drager para su detección.
- Retire el sistema de trampa de gases.
- Con las herramientas adecuadas retirar la tapa del reactor y extraer los residuos sólidos.
- Colocar los residuos sólidos en envases de vidrio e identifíquelos para disponer de ellos o para estudios posteriores.

Cinética de la absorción de H₂S sobre ZnO

Para estimar la velocidad de absorción de H₂S sobre los absorbentes de óxido de zinc se consideró una cinética de primer orden, es decir:

$$-r_A = k \cdot C_{H_2S} \quad \text{Ec. 4}$$

En donde:

r_A = velocidad de reacción (mol/l.s)

k = constante de velocidad (s⁻¹)

C_{H_2S} = Concentración de H₂S absorbido (mol/l)

$C_{H_2S}^0$ = Concentración inicial de H₂S (mol/l)

La expresión de velocidad considerada fue:

$$C_{H_2S} = C_{H_2S}^0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Ec. 5}$$

Aplicando logaritmos se tiene que

$$\ln \frac{C_{H_2S}}{C_{H_2S}^0} = -k \cdot t \quad \text{Ec.6}$$

De esta manera se determinó la constante de velocidad k de los sólidos de ZnO en el tiempo de reacción inicial.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Caracterización fisicoquímica de los absorbentes a base de ZnO

En la tabla N° 5. se indican los resultados obtenidos de la caracterización superficial de los sólidos definidos como A y B

Tabla N° 5. Caracterización Físico-Química de los absorbentes a base de ZnO

Tipo de Sólido	Área Superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Densidad Aparente (g/cm ³)	% de ZnO
Sólido A	41	256	0,26	4,5	99,8
Sólido B	5	120	0,01	1,5	99,8

En la tabla N° 5 se observa que el sólido A tiene un área superficial ocho veces mayor que el sólido B, así como mayor volumen y diámetro de poro. Al presentar el sólido A mayor area superficial y porosidad se espera se obtengan mayores valores de conversión y capacidad de absorción ya que posee más area donde reaccionar, esto sumado a la porosidad que facilita la entrada del gas en el sólido y por ende favorece la reacción con el gas.

La distribución granulométrica de los sólidos A y B fueron realizados por el laboratorio de Cerámicas #19 de PDVSA-Intevep.

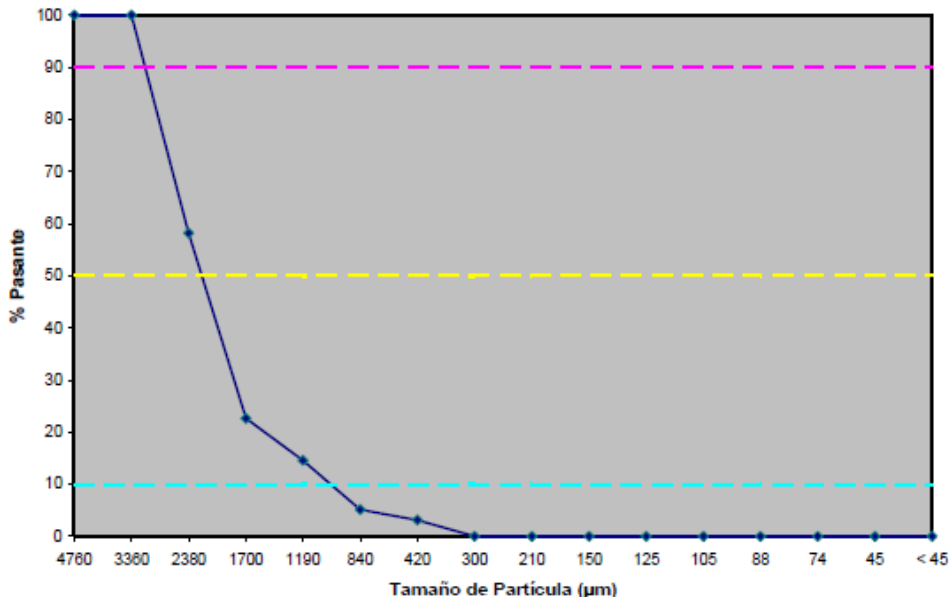


Figura N° 7. Distribución Granulométrica Sólido A

En la Figura N° 7 se reporta la distribución granulométrica del sólido A. La distribución de tamaño de partícula oscila entre 3400 y 300 µm; es decir un tamaño promedio de partícula (d50) comprendido entre 2,38 y 1,7 mm. A pesar de tener mayor tamaño de partícula se espera que este sólido tenga un mejor comportamiento que el sólido B debido a su mayor área superficial y porosidad.

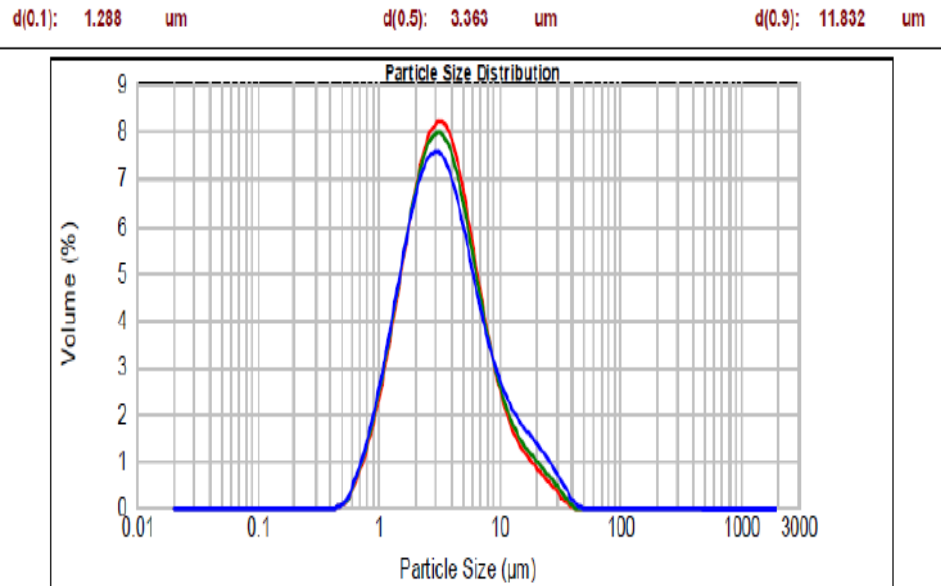


Figura N° 8. Distribución Granulométrica Sólido B

En la Figura N° 8 se puede apreciar la distribución del tamaño de partícula de la muestra del óxido de zinc, presentando un rango de tamaños de partículas entre el 90 y 10 % de la muestra que varía entre 0,012 mm y 0,0013 mm, siendo el tamaño de partículas promedio de aproximadamente 0,0034 mm. El tamaño de partícula del sólido B es menor que el del sólido A. Aunque el tamaño de partícula de este sólido es menor con respecto al A, se espera obtener mejores resultados con el sólido A debido a su mayor área superficial y porosidad.

La figura N° 9 presenta las imágenes obtenidas por un microscopio electrónico de transmisión del sólido A

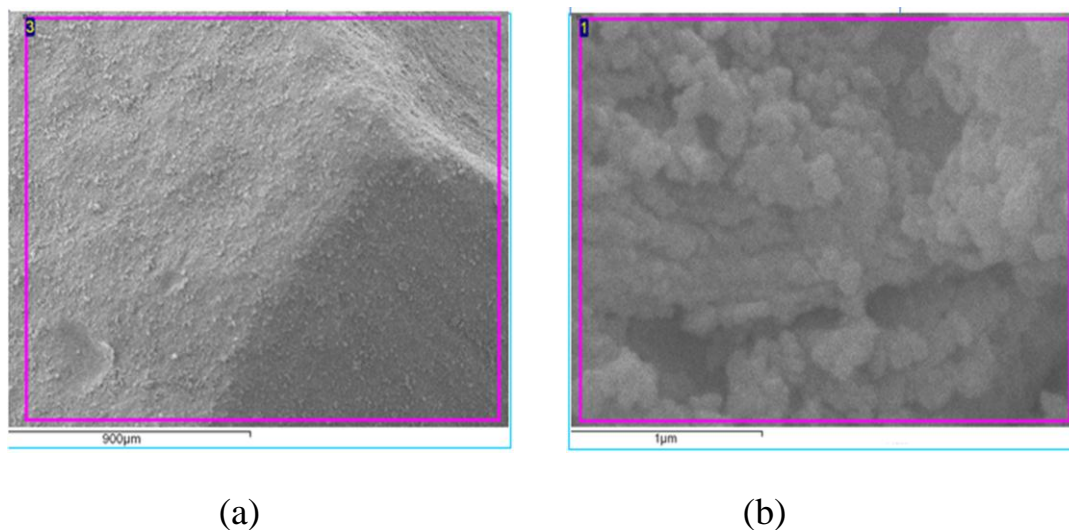


Figura N° 9. Microscopía Electrónica de barrido del sólido A a 900 μm (a) y a 1 μm (b)

En la Figura N° 9 se observan las imágenes obtenidas por MET para el sólido A a 900 μm y a 1 μm : Como se observa son estructuras amorfas aglomeradas, aunque no se pudo determinar con exactitud el tamaño de las partículas se esperaba conseguir tamaños del orden nano ya que estos granos se presumía fueron formados por el extrudado de nanopartículas lo cual no se pudo apreciar mediante esta técnica.

La figura N° 10 presenta las imágenes obtenidas por un microscopio electrónico de transmisión del sólido B.

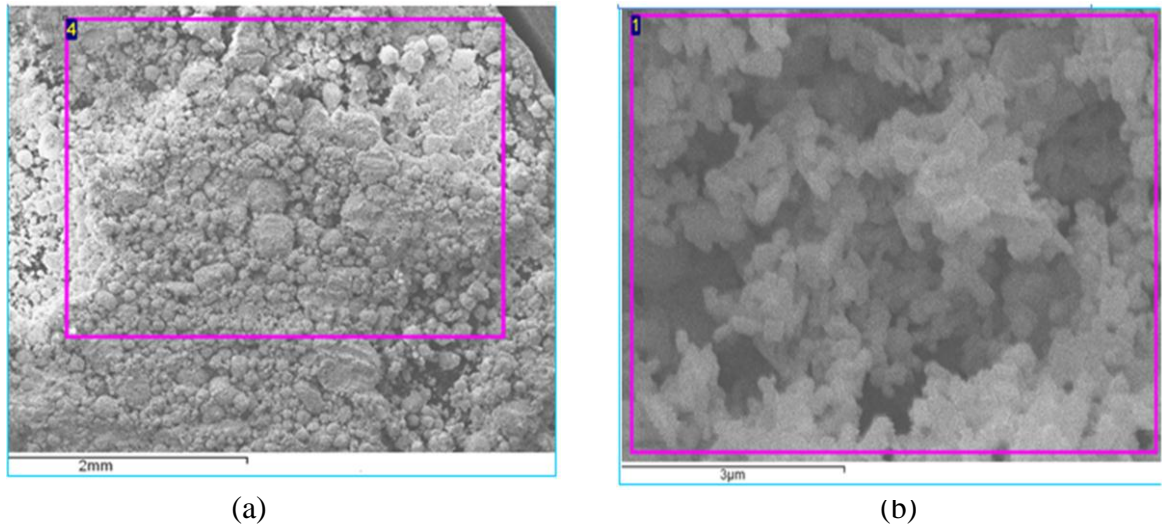


Figura N° 10. Microscopia Electrónica de Transmisión de los sólidos A y B a 2 μm (a) y 3 μm (b)

Para el sólido B (ZnO) se observa una estructura de morfología similar que el sólido A, es decir un sólido amorfo constituido de estructuras sólidas en forma de grano aglomerado. No se puede determinar con claridad la estructura del sólido, lo que sí se puede apreciar es que las partículas tienen un mayor tamaño que las del sólido A, por lo que se espera que tenga una menor eficiencia que el sólido A.

La figura N° 11 presenta la composición elemental del sólido A

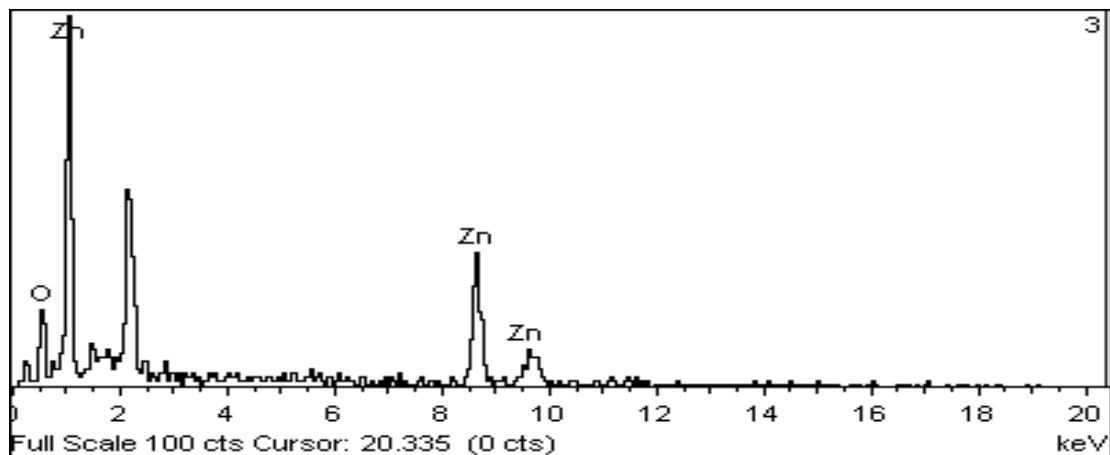


Figura N° 11 Difractograma de composición elemental del sólido A

En la figura N° 11 se presenta el difractograma del sólido A antes de reaccionar donde se identifican los elementos Zinc y Oxígeno en la muestra, lo que corrobora que teníamos solo óxido de zinc antes de reaccionar.

La figura N° 12 presenta un gráfico con el porcentaje peso/peso elemental dentro de la muestra.

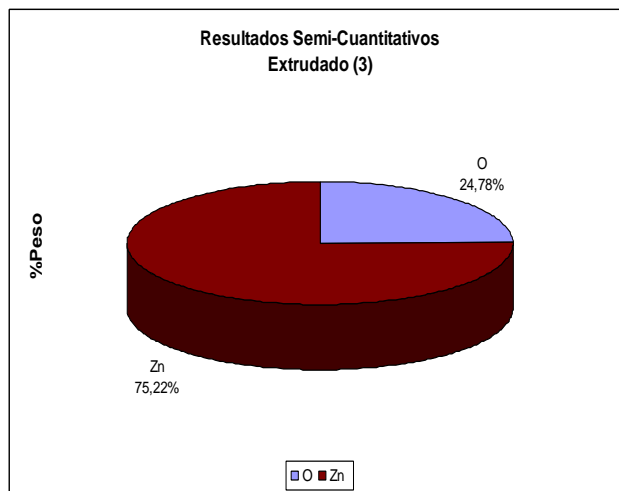


Figura N° 12 Composición elemental del sólido A

En la figura N° 12 se muestra el porcentaje en peso de Zinc y Oxígeno en la muestra.

La figura N° 13 presenta la composición elemental del sólido A

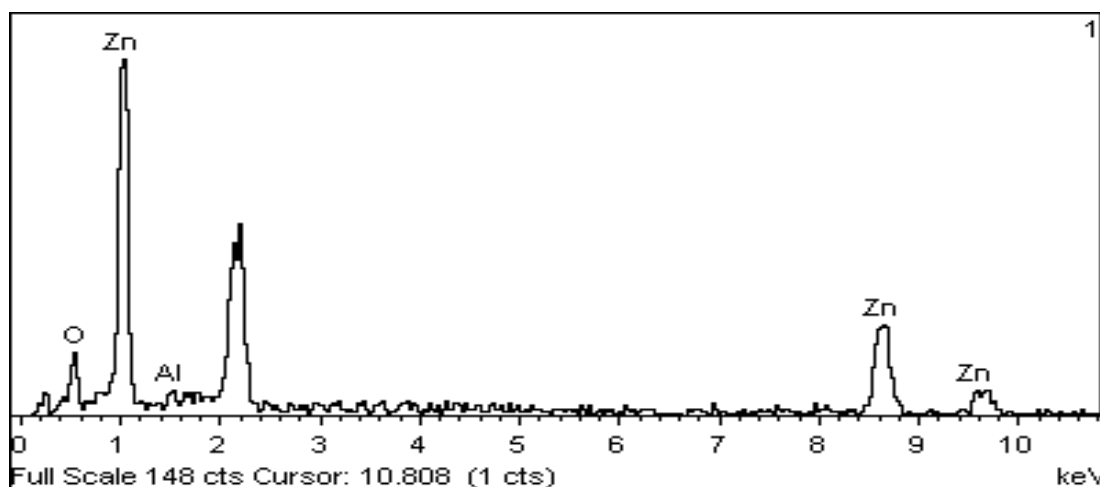


Figura N° 13 Difractograma de composición elemental del sólido B

En la Figura N° 13 se presenta el difractograma elemental del sólido B mostrando Oxígeno y Zinc tal como se esperaba y una pequeña traza de Aluminio lo cual nos muestra que el sólido B presenta impurezas.

La figura N° 14 presenta un gráfico con el porcentaje peso/peso elemental dentro de la muestra.

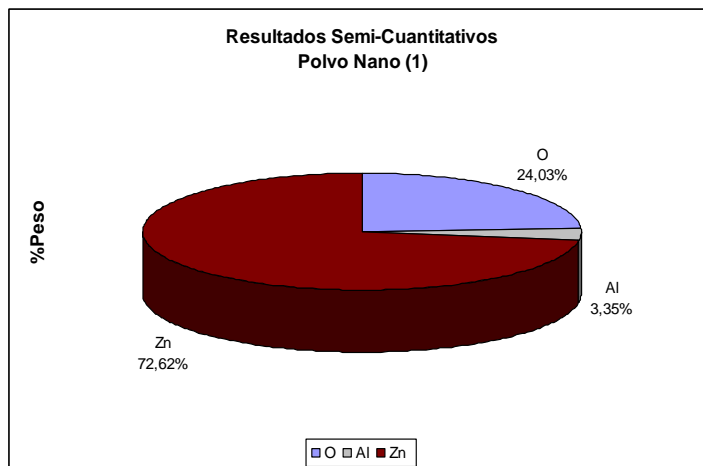


Figura N° 14 Composición elemental del sólido B

La Figura N° 14 presenta un análisis semicuantitativo del porcentaje en peso de los elementos presentes en el sólido B, compuesto mayormente por Oxígeno, Zinc y una pequeña traza de Aluminio.

Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante éste método se puede determinar la estructura de los sólidos a base de ZnO. Esta técnica resultó útil en la determinación de los compuestos presente en los sólidos después de la reacción. Se le realizó DRX a los sólidos A y B después de la reacción. El análisis fue realizado por el departamento de Química Analítica, en los laboratorios de PDVSA-Intevep.

La Figura N° 15 muestra el difractograma del sólido A después de reaccionar con el H₂S.

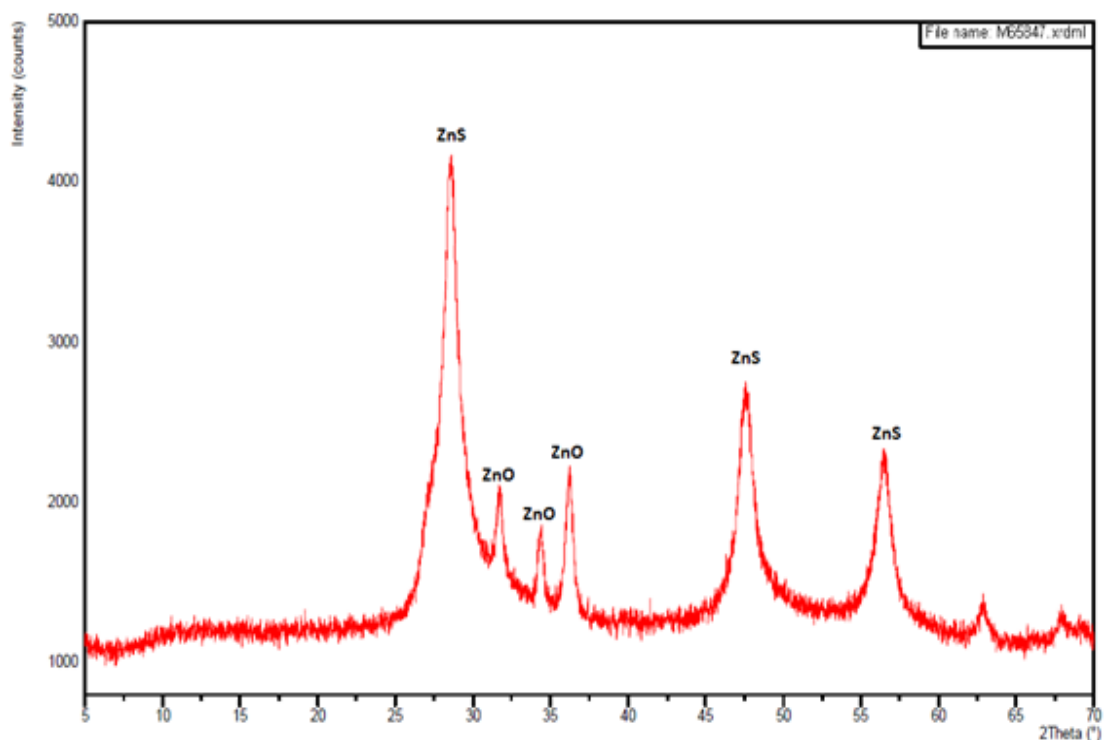


Figura N° 15. Difractograma del sólido A, después de la reacción

En la figura N° 15 se reporta el difractograma de rayos X para el sólido A luego de reaccionar. Como se observa el sólido presenta unas líneas de difracción características de sólidos amorfos. Se demuestra por la intensidad y ancho de las líneas de difracción que predominan luego de reaccionar las especies de ZnS respecto al ZnO, quedando un porcentaje de este último sin reaccionar.

La Figura N° 16 muestra el difractograma del sólido B después de reaccionar con el H₂S.

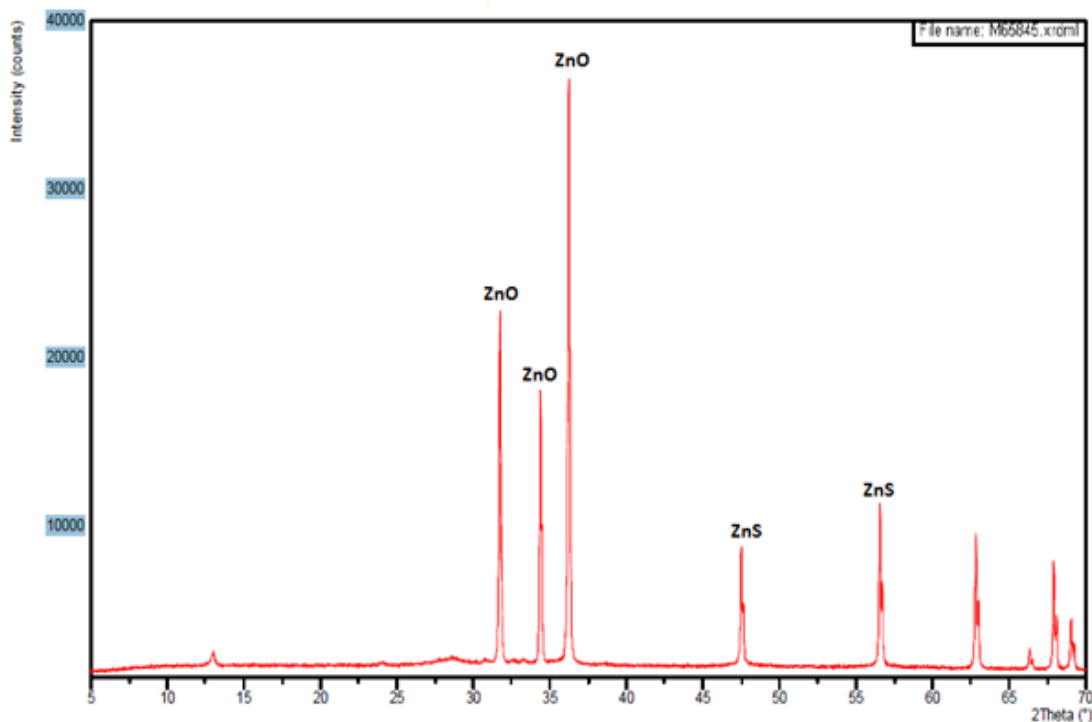


Figura N° 16. Difractograma del sólido B, después de la reacción

La Figura N° 16 se muestra el difractograma de rayos X para el sólido el sólido B, luego de reacción. El difractograma demuestra la presencia de especies de ZnO y ZnS. Sin embargo dado la intensidad y el muy bajo ancho de líneas de difracción se observa que se está en presencia de un sólido más cristalino que el sólido A. Por otra parte las intensidades de las especies de ZnO son mayores que los de ZnS, lo que demuestra una menor reactividad de este sólido B respecto del A.

Capacidad de Absorción de H₂S

A continuación se discuten los resultados obtenidos de conversión de H₂S en ZnS para los sólidos A y B a base de ZnO en función del tiempo a diferentes temperaturas. Con esto se buscar el efecto de la temperatura en la conversión para ambos sólidos.

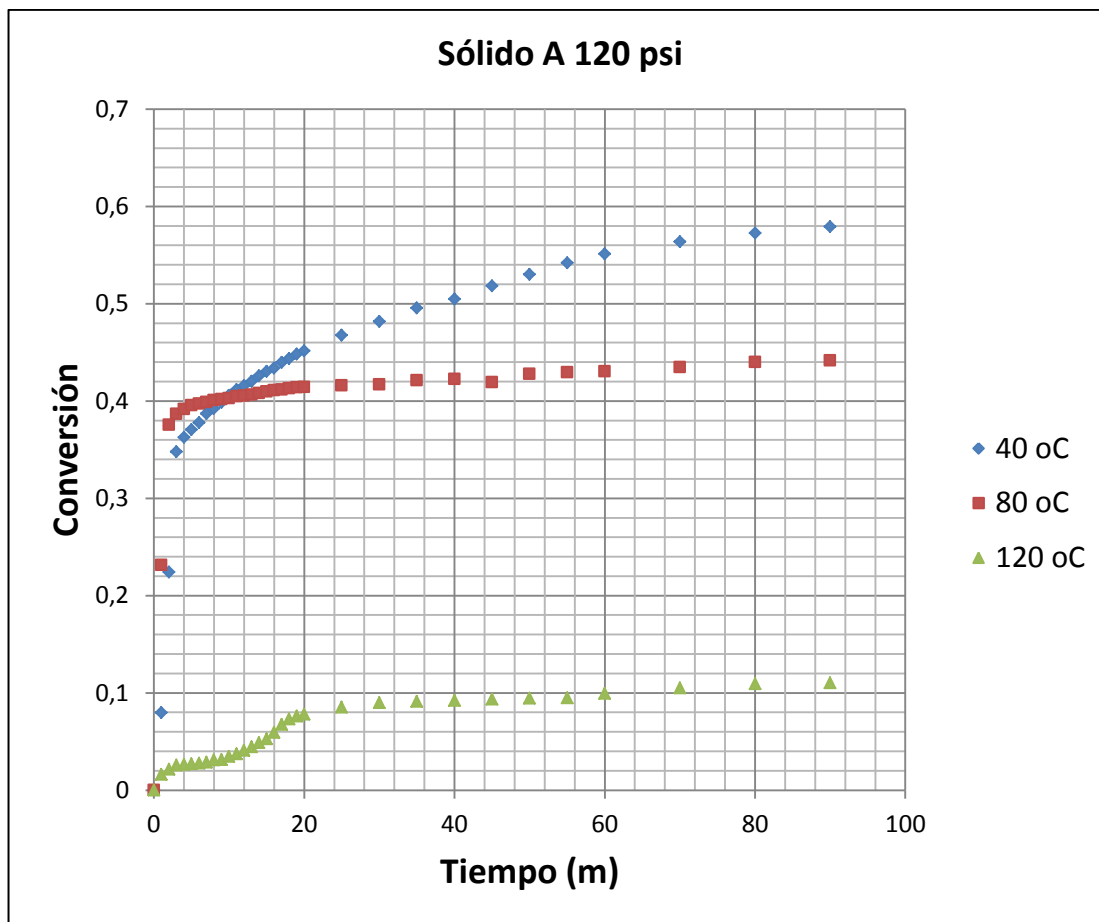


Figura N° 17. Conversión del sólido A en función del tiempo a las temperaturas: 40, 80 y 120 °C para el sólido A

En la Figura N° 17 se puede observar la conversión para el sólido A a diferentes temperaturas. La mayor conversión se obtiene a la temperatura de 40 °C, la menor conversión se obtiene a la temperatura de 120 °C. Esta tendencia es esperada ya que al ser una reacción exotérmica se favorece a temperaturas bajas. En los tres casos se observan unas conversiones iniciales muy rápidas y luego se van estabilizando, generalmente después de los 10 minutos.

A continuación se presentan los valores de conversión para el sólido B en condiciones secas.

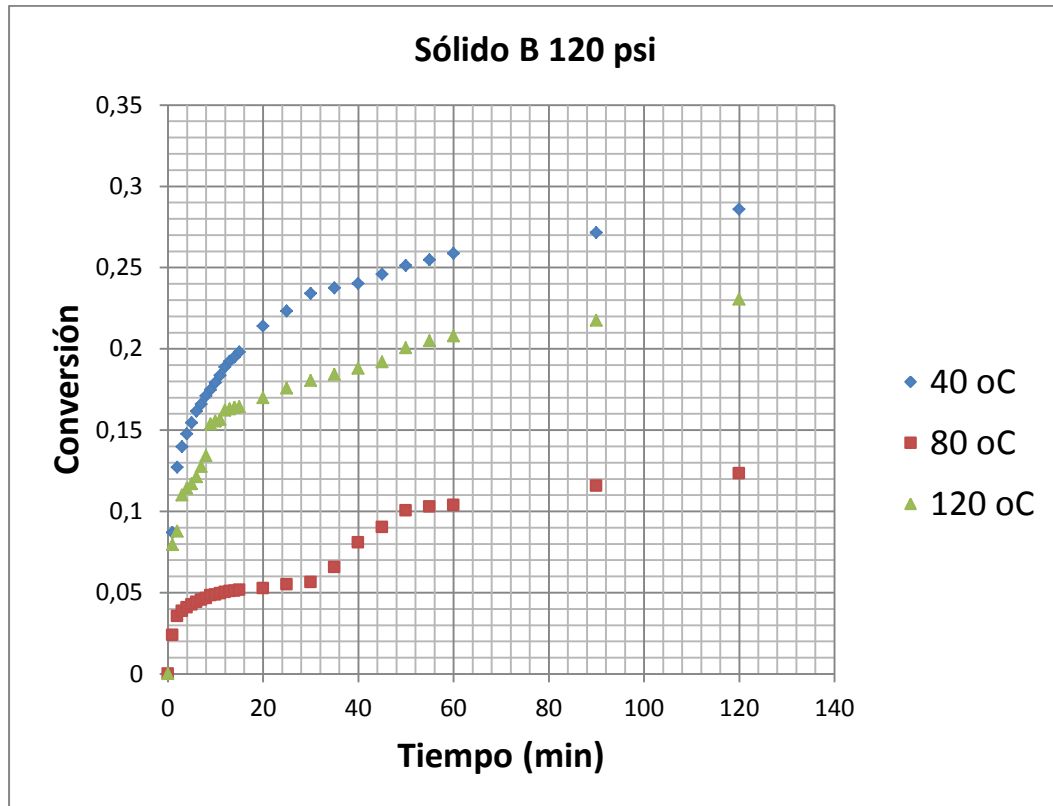


Figura N° 18. Conversión de H₂S en función del tiempo para el sólido B a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C

En la Figura N° 18 se muestra la conversión del sólido B a diferentes temperaturas obteniéndose valores por debajo del 30 % de conversión. Esto se podría explicar por la baja área superficial del sólido B (5 m²/g) y la porosidad prácticamente nula, por lo que predominaría la difusión y no la reacción química como en el sólido A, siendo la temperatura de 40 °C a la que se obtienen mayores valores de conversión. En este caso se observa que a la temperatura de 80 °C se obtiene la menor conversión valor que esperaba para la temperatura de 120 °C, este efecto sólo se observa en el sólido B y no es un resultado esperado.

La Figura N° 19 muestra los valores de conversión para los sólidos A y B

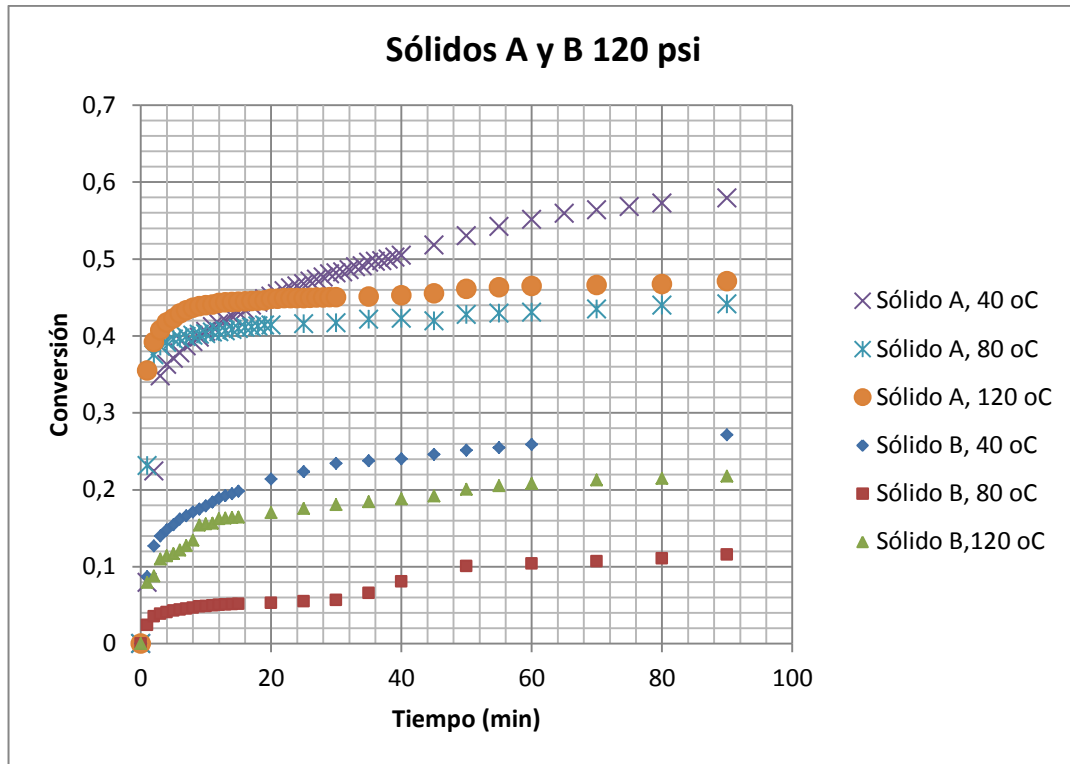


Figura N° 19. Conversión de H₂S en función del tiempo para los sólidos A y B a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C

En la figura N° 19 se presentan los valores de conversión para los sólidos A y B en función del tiempo, el sólido A presenta mayores valores de conversión en todos los casos, esto se puede explicar debido a la mayor área superficial y porosidad que presenta el mismo con respecto al sólido B, la mayor conversión para ambos sólidos se presenta a la menor temperatura (40°C), lo cual corrobora lo presentado en trabajos anteriores que indican que es una reacción exotérmica por lo tanto se favorece a bajas temperaturas.

Se realizó un estudio del efecto de la humedad en los sólidos de ZnO Ay B. Para ello se humedeció el sólido con un spray agregando 1 ml de agua antes de cada experiencia.

La figura N° 20 presenta los valores de conversión del sólido A en condiciones húmedas.

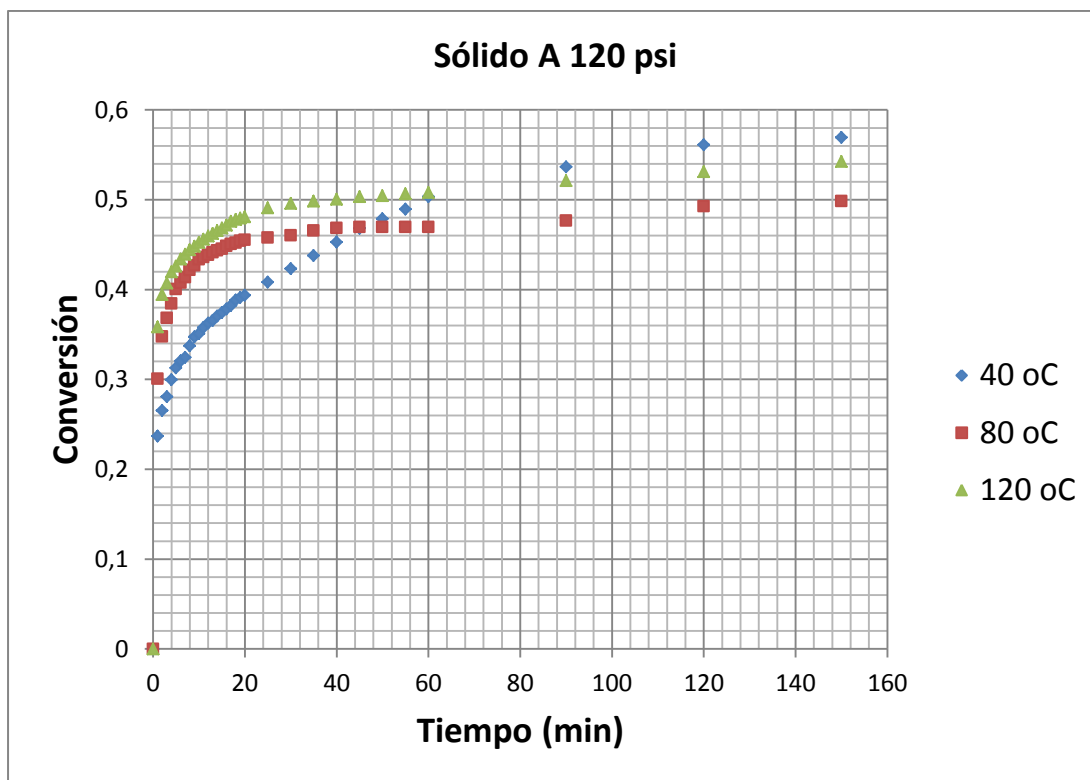


Figura N° 20. Conversión de H₂S en función del tiempo para el sólido A humedo a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C

En la Figura N° 20 se observa que al humedecer el sólido A la conversión de H₂S se ve afectada por la presencia de humedad siendo favorable a altas temperaturas que es donde se nota el mayor efecto mientras que para la menor temperatura el valor de conversión fue muy similar al de condiciones secas, probablemente debido a que a mayor temperatura parte del agua en superficie se espera puede capturar parte de H₂S. Debido a ser un sólido con area superficial de 41 m²/g y un volumen de poro de 0,26 cc/g que favorece la adsorción de H₂O.

Figura N° 21 valores de conversión en condiciones húmedas para el sólido B

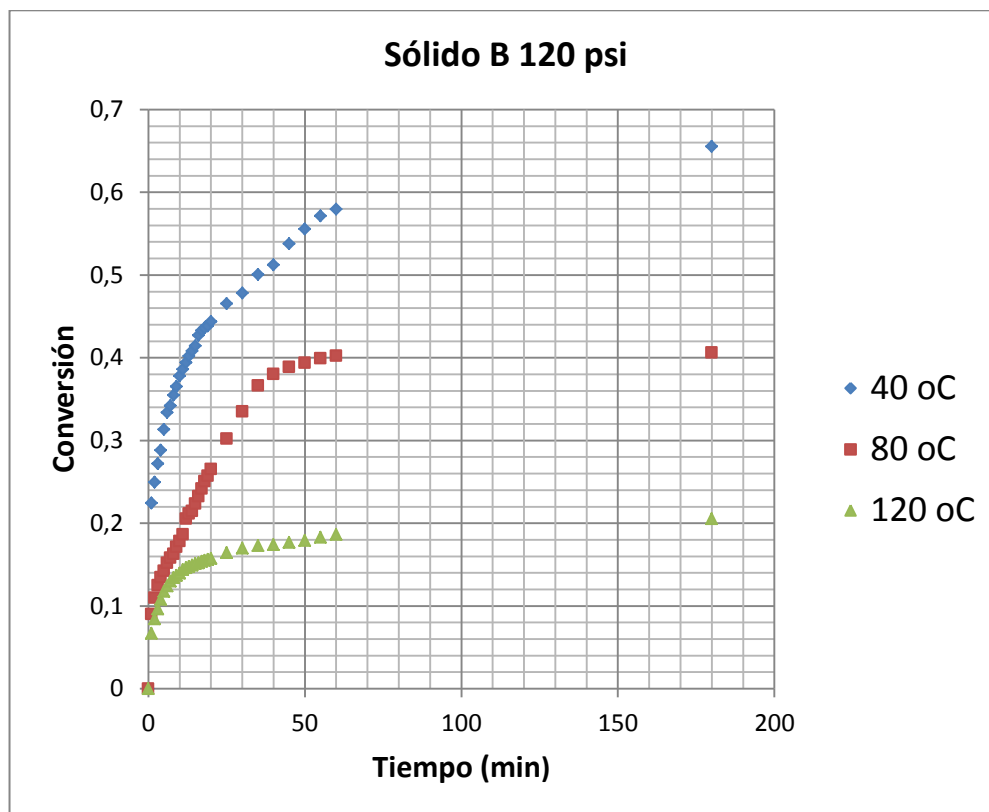


Figura N° 21 Conversión de H₂S en función del tiempo para el sólido B humedo a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C

Como se puede observar en la Figura N° 21, en donde se representa el comportamiento del sólido B humedecido en lo que respecta la conversión de H₂S en función del tiempo a diferentes temperaturas. Los valores de conversión aumentaron en los tres casos, evidenciando un impacto positivo del agua, esto se puede deber a que el agua actúa como medio de transporte entre el H₂S y el ZnO, el agua tiene mayor efecto en el sólido B que en el A, esto se explicaría ya que en el sólido B predomina la difusión la cual es favorecida por el agua mientras que en el sólido A predomina la reacción química por la gran área superficial y porosidad que presenta el mismo.

La Figura N° 22 nos muestra las conversiones de los sólidos A y B en función del tiempo a diferentes temperaturas.

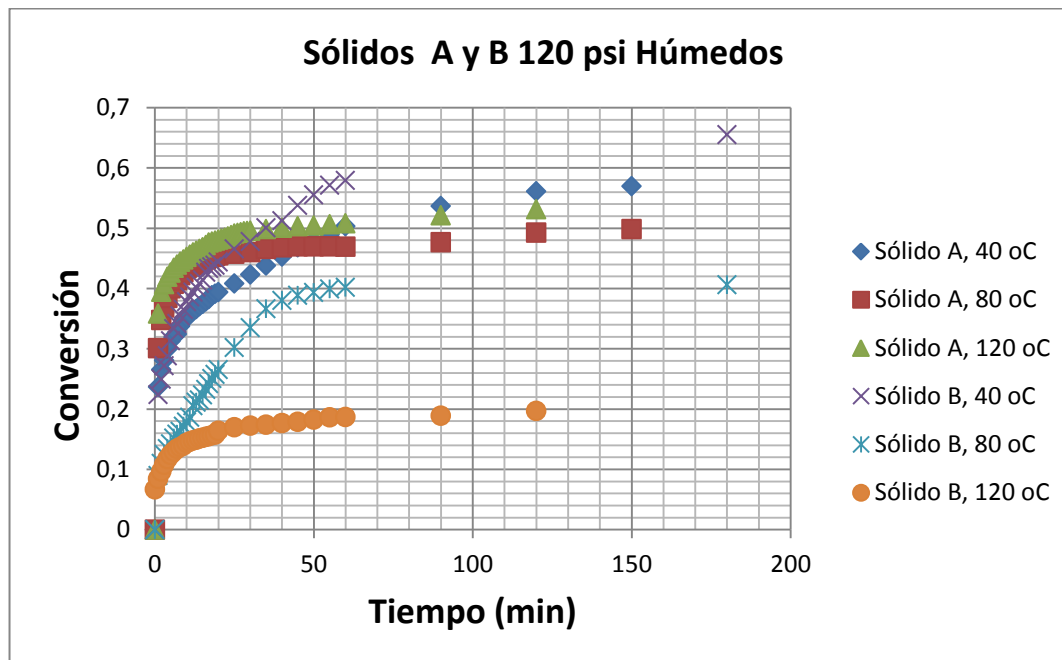


Figura N° 22 Conversion de H₂S en función del tiempo para los sólidos A y B húmedos a las temperaturas de 40, 80 y 120 °C

En la figura N° 22 se pueden apreciar los valores de conversión para los sólidos A y B en condiciones húmedas en función de la temperatura, el mayor efecto del agua se presenta para el sólido B a la temperatura de 40 °C, obteniendo un mayor valor de conversión que el sólido A a la misma temperatura y en la misma condición lo que evidencia que el agua tiene un mayor efecto en el sólido B, logrando obtener mayores valores de conversión a pesar de su poca área superficial y su porosidad prácticamente nula con respecto al sólido A.

Capacidad de absorción del ZnO: Efecto de la Temperatura

Estas pruebas consisten en colocar el ZnO en el autoclave, esperar que el sistema llegue a la temperatura deseada, inyectar el H₂S, tomar la presión inicial de H₂S y esperar que se llegue al equilibrio tomar la presión final y desmontar el ensayo.

Figura N° 23 capacidad de absorción del sólido A, a 50 y 120 psi

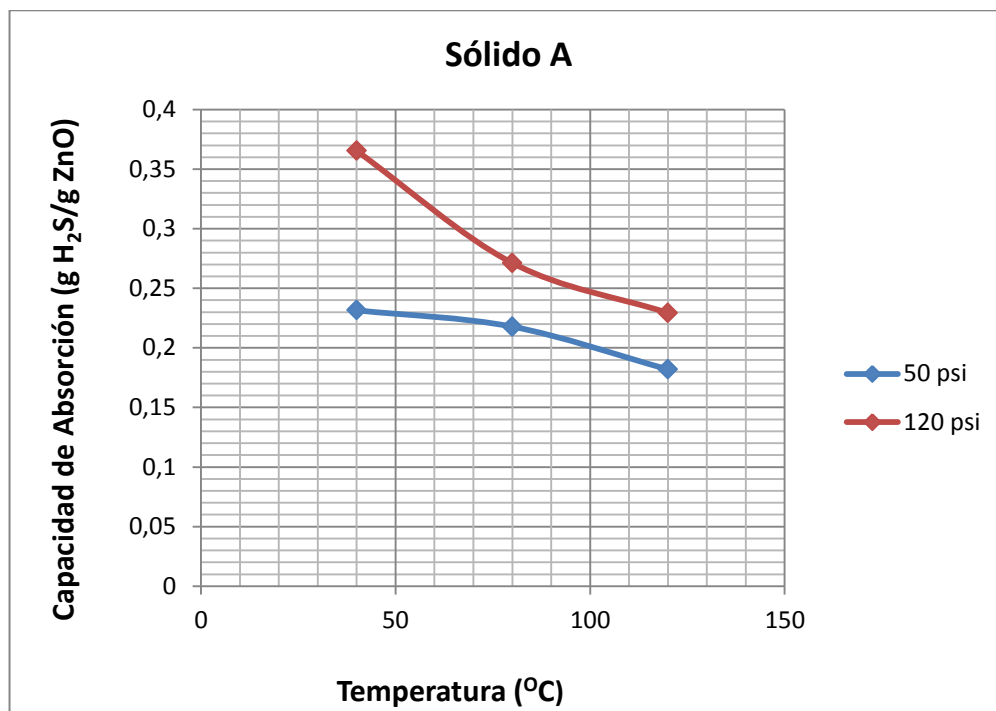


Figura N° 23. Capacidad de Absorción del sólido A en función de la temperatura

En la Figura N° 23 se representa la capacidad de absorción de H₂S sobre el óxido de zinc a diferentes temperaturas y a la presión de 50 y 120 psi. Como se puede observar en ambas curvas la capacidad de absorción disminuye a medida que aumenta la temperatura, siendo más pronunciada a la presión de 120 psi que a 50 psi. Si aumenta la presión de H₂S el sólido presenta una mayor capacidad de absorber H₂S, ya que se tiene un mayor gradiente de concentración lo que favorece la transferencia de masa.

La Figura N° 24 presenta los valores de capacidad de absorción para el sólido B a 50 y 120 psi.

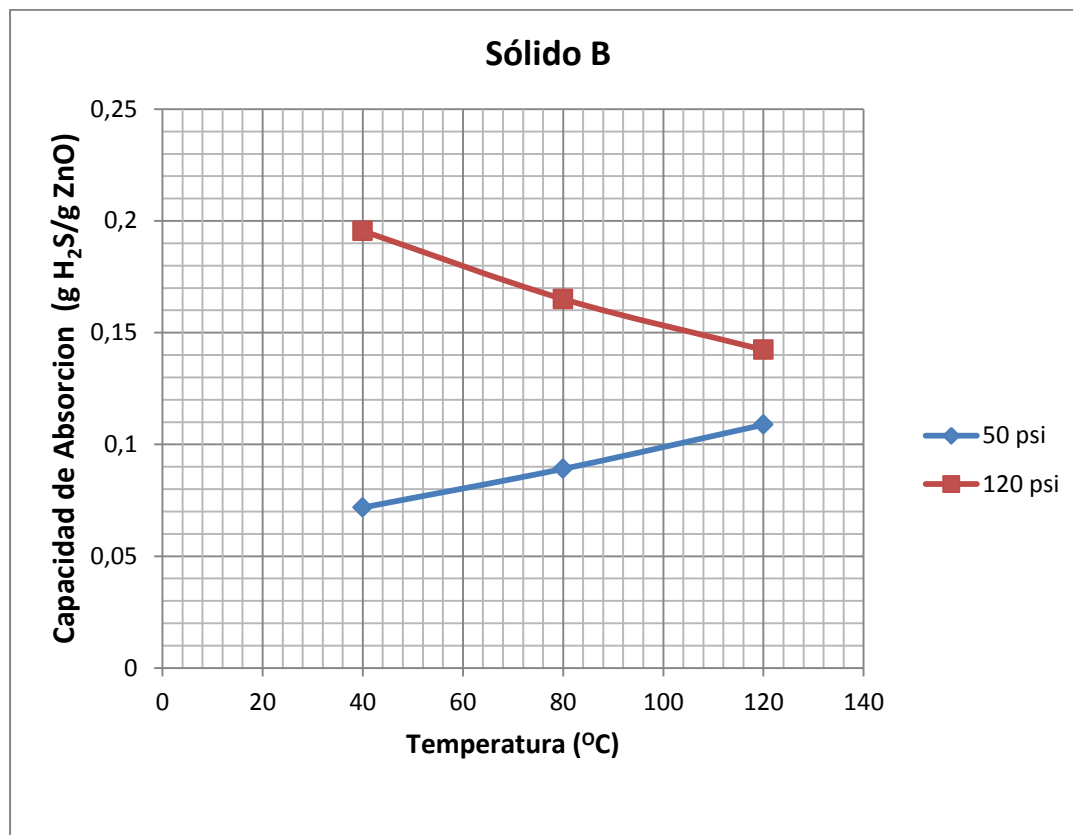


Figura N° 24. Capacidad de Absorción del sólido B en función de la temperatura

Para el caso de la capacidad de absorción para el sólido B a 120 psi se observó un comportamiento esperado mientras que a 50 psi se observa un comportamiento no esperado aunque los valores no varían mucho. Es muy probable que la presión de 50 psi es muy baja y el sistema de reacción tarda en alcanzar el equilibrio y por ello se observa este comportamiento.

En la figura N° 25 se muestran los valores de capacidad de absorción para los sólidos A y B a 120 psi.

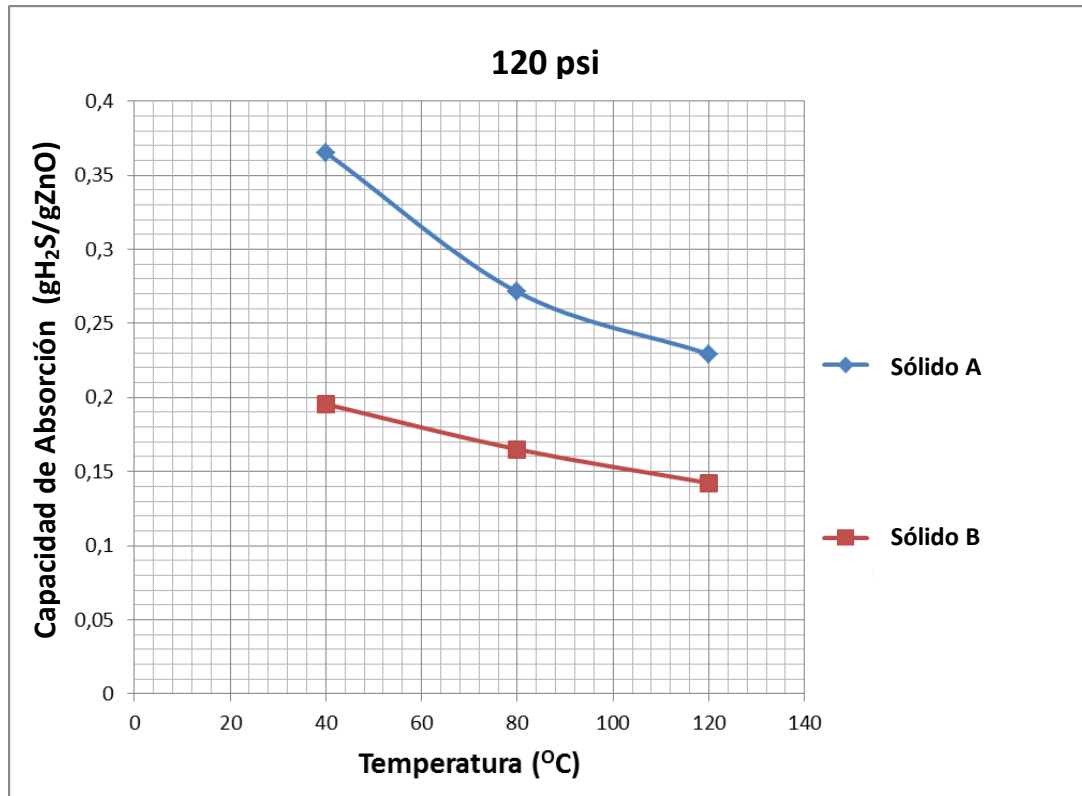


Figura N° 25. Capacidad de Absorción de los Sólidos A y B en función de la temperatura a 120 psi

En la Figura N° 25 se observa que para ambos casos la capacidad de absorción disminuye en función de la temperatura siendo esta disminución más pronunciada para el sólido A respecto del B. El sólido A presenta una mayor área superficial de $41 \text{ m}^2/\text{g}$ respecto a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ para el sólido B. Además el volumen de poro del sólido A es de $0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el del sólido B es muy bajo $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$, prácticamente no presenta volumen de poro, esto implica que el área disponible de ZnO en el sólido A es mayor que en el sólido B y eso lo hace más eficiente.

La Figura N° 26 presenta los valores de capacidad de absorción para el sólido A, a 50 y 120 psi.

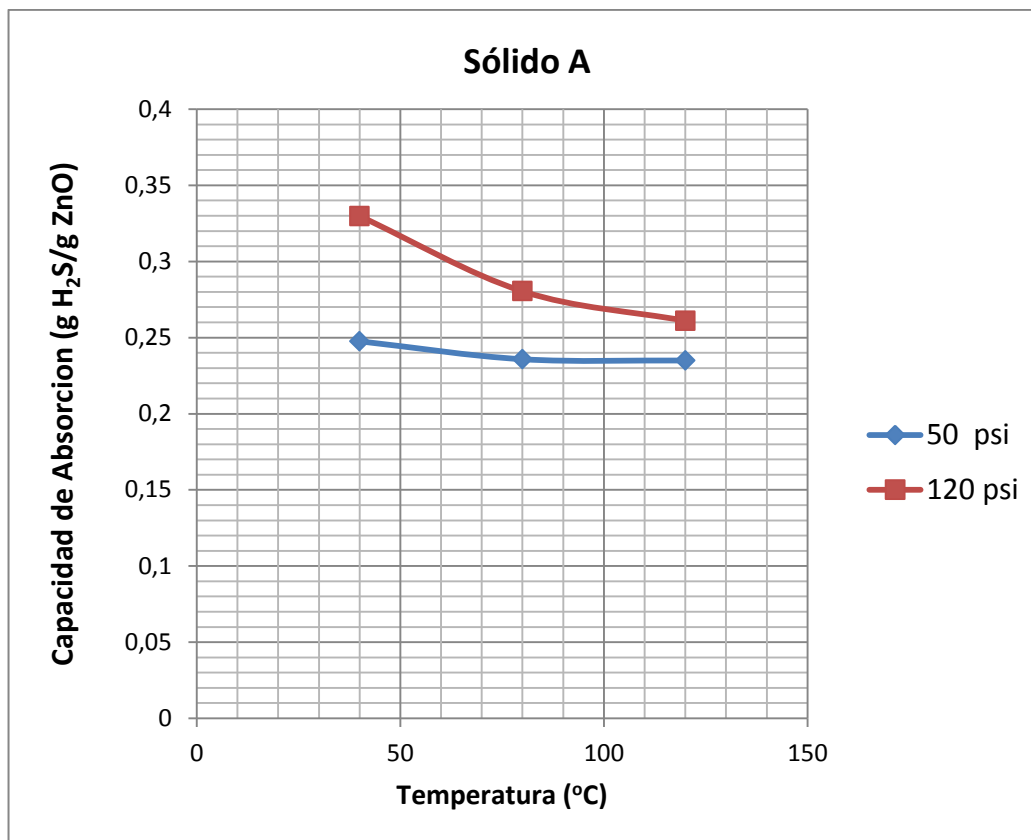


Figura N° 26. Capacidad de Absorción del sólido A en función de la temperatura, relación molar H₂S/H₂O = 1/2

En la Figura N° 26 se observó que en presencia de H₂O a una relación molar H₂S/H₂O de 1/2, y a una presión de H₂S de 120 psi la capacidad de absorción disminuye con la temperatura como ya se había demostrado anteriormente se está en presencia de una reacción exotérmica, que termodinámicamente se desfavorece por el aumento de la temperatura. A la presión de 50 psi los valores se mantuvieron prácticamente constantes, comportamiento similar se evidenció en condiciones secas. Si se comparan las curvas de capacidad de absorción en función de la temperatura para el sólido A sin humedad (Figura N° 23) y con humedad se observa que en las condiciones de operación estudiadas prácticamente no son influenciadas por la humedad.

La Figura N° 27 presenta los valores de capacidad de absorción para el sólido A, a 50 y 120 psi.

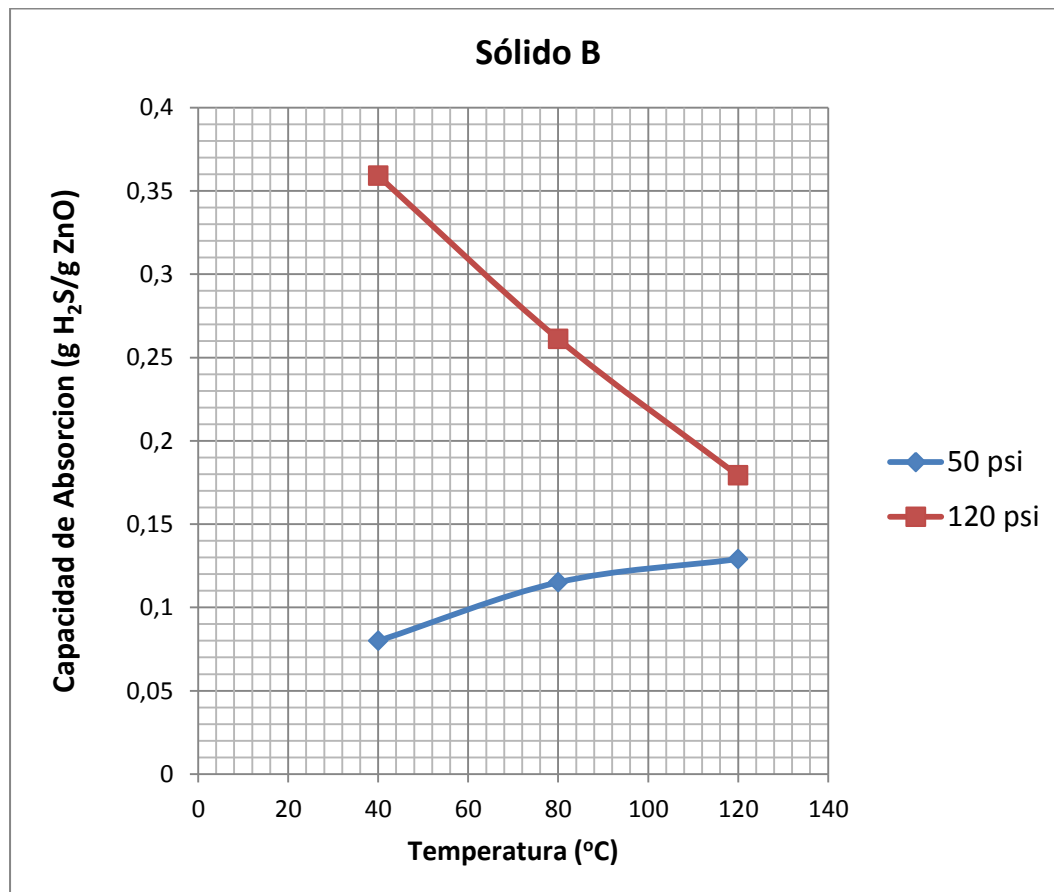


Figura N° 27. Capacidad de Absorción del sólido B en función de la temperatura, relación molar H₂S/H₂O = 1/2

El comportamiento mostrado en la Figura N° 27 es similar a lo observado en el sólido B, exento de la presencia de H₂O (Figura N° 24). A pesar de la baja área superficial y porosidad nula, el sólido B en presencia de agua presenta valores de capacidad de absorción mayores que en condiciones secas, mostrando un efecto positivo en condiciones húmedas, como se explicó en la Figura No 21 esto se puede explicar debido a que el agua podría servir de transporte entre el H₂S y el sólido.

En la Figura N° 28 se reporta la capacidad de absorción de los sólidos A y B en función de la temperatura a una presión de 120 psi y relación molar H_2S/H_2O de 1/2.

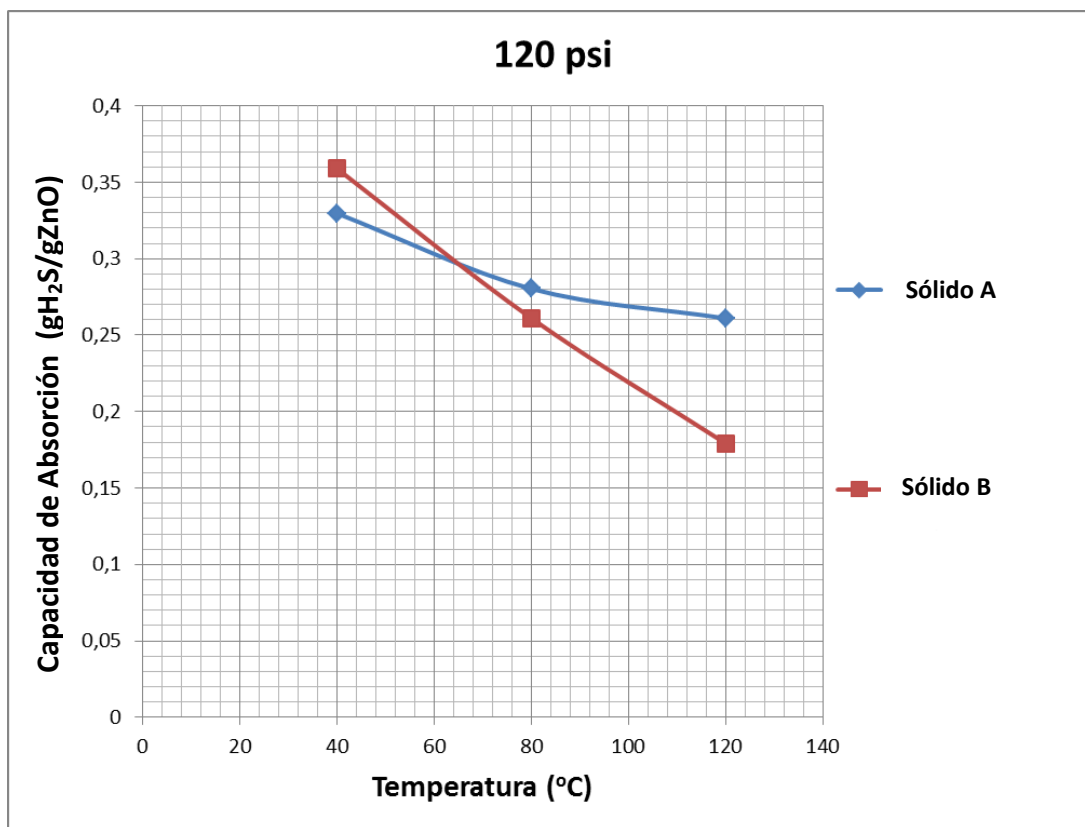


Figura N° 28. Capacidad de Absorción de los sólidos A B en función de la temperatura. P= 120 psi, relación molar $H_2S/H_2O = 1/2$

En la Figura N° 28 se observa que los sólidos A y el B presentan el mismo comportamiento, al incrementar la temperatura disminuye la capacidad de absorción, los valores que se muestran para el sólido A son muy parecidos a los obtenidos en condiciones secas por lo que se podría inferir que el agua no causa mayor efecto en el mismo, por otro lado el sólido B presenta mayores valores de capacidad de absorción en condiciones húmedas que en condiciones secas, incluso a 40 °C alcanza mayores valores que el sólido A a pesar de su baja área superficial y su nula porosidad. Es importante señalar que el experimento está basado en la determinación del ΔP de H_2S durante el proceso de absorción, por lo que un mayor valor de capacidad de absorción lo que evidencia es la disminución de la presión de H_2S , con esto no se podría

asegurar si el agua mejora la capacidad de absorber del sólido o si el agua por si misma atrapa parte del H_2S ya que este gas es soluble en la misma.

Capacidad de Absorción del ZnO: Sólidos A y B.

Se determinó la capacidad de absorción para los sólidos A y B a diferentes temperaturas y una presión inicial de $N_2 + H_2S$ de 120 psi y una relación molar $N_2/H_2S = 1,4/1$

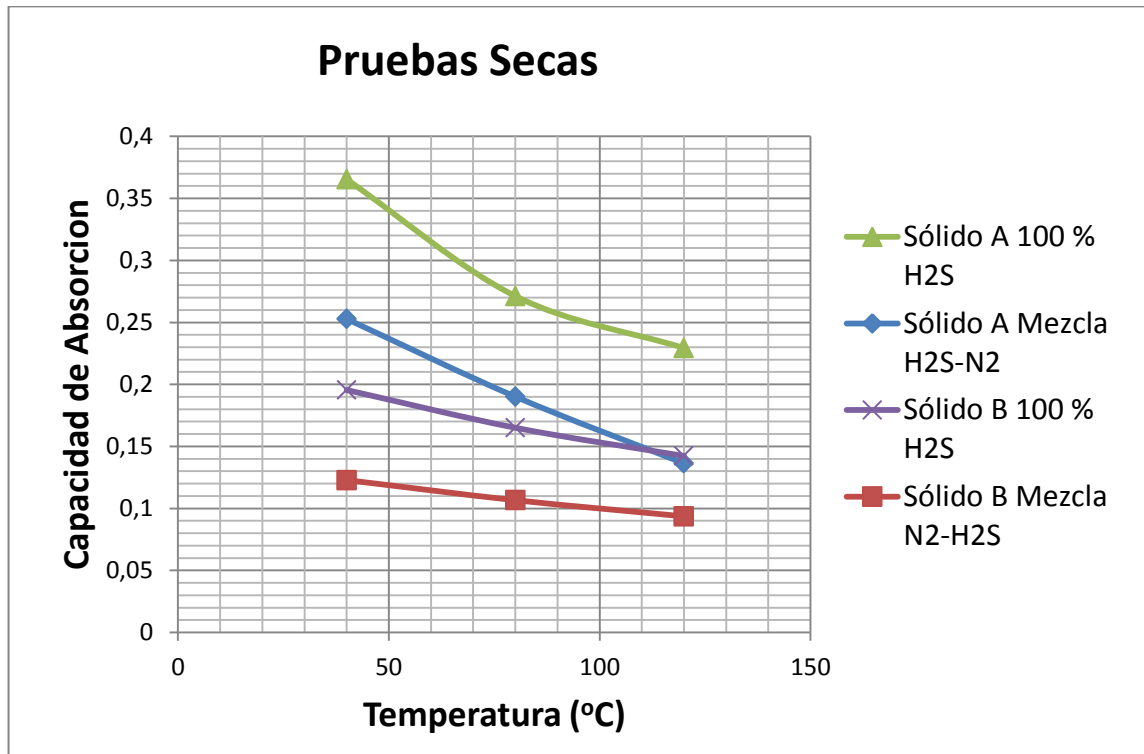


Figura N° 29. Capacidad de Absorción del sólido A y B en función de la temperatura

En la Figura N° 29 se indican los resultados del efecto de la relación molar $N_2/H_2S = 1,4/1$, en la capacidad de absorción para los sólidos de ZnO tipo A y B. Para ambos sólidos A y B, las curvas de capacidad de absorción en función de la temperatura se desplaza paralelamente por efecto de la presencia de N_2 , manteniendose el mismo comportamiento de disminución de la capacidad de absorción al incrementar la temperatura. Esto se explica ya que ambos sólidos tienen una capacidad de absorción determinada, al mantener la presión total en 120 psi pero disminuir la presión de H_2S

a 50 psi y completar con N₂, la cantidad de moles que se esta introduciendo al sistema es menor y se obtendrá una menor capacidad de absorción.

Velocidad de la reacción

La velocidad de reacción nos da una aproximación de la rapidez con que desaparece un reactante o se forma un producto, en este caso la rapidez en que se convierte el H₂S en ZnS. Para realizar esta prueba fue necesario hacer mediciones cada minuto por lo menos durante la primera hora o hasta que se viera que el cambio en la presión no era muy significativo lo que indicaba que ya se estaba alcanzando el equilibrio del ensayo. Con estos datos se construyó la figura N° 30.

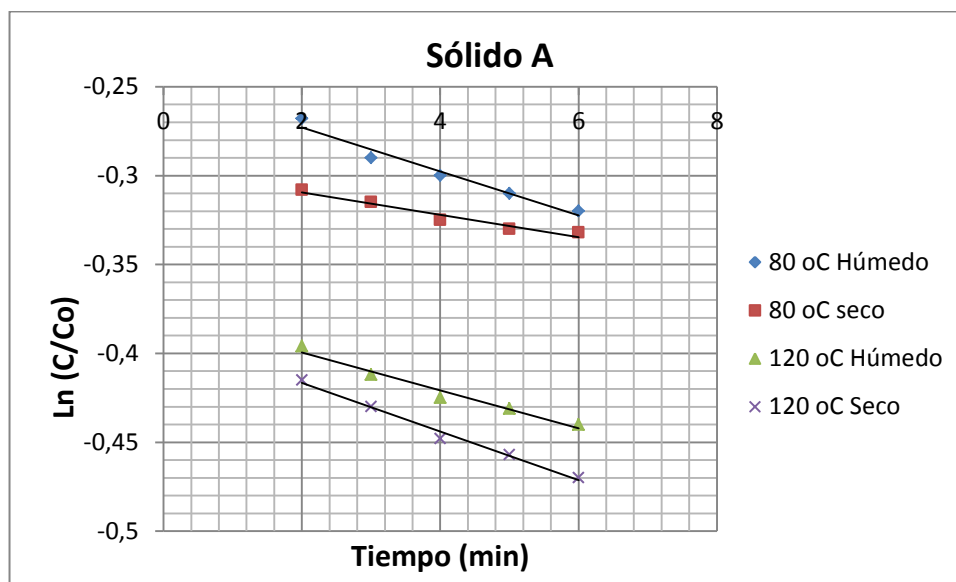


Figura N° 30. Velocidad de Reacción de los Sólidos A y B con una relación H₂S/H₂O 1/2

La figura N° 30 muestra la velocidad de reacción del sólido A en condiciones húmedas y secas a diferentes temperaturas, en condiciones húmedas el valor es igual tanto a 80 como a 120 °C, mientras que en condiciones secas la constante de velocidad tiene un mayor valor a 120 °C, valor esperado debido a que por la ecuación de Arrhenius esta constante aumenta con la temperatura.

Tabla N° 6. Constante de velocidad en función de la temperatura con una relación
 H_2S/H_2O 1/2

Sólido	Condición	Temperatura	Constante de velocidad $k \times 10^3 (s^{-1})$
Sólido A	Húmedo	80	11
	Seco	80	8
	Húmedo	120	11
	Seco	120	13

La Tabla N° 6 nos presenta los valores de velocidad de reacción para el sólido A en condiciones húmedas y secas a diferentes temperaturas, estos valores se calcularon gráficamente de las pendientes de la figura N° 30. Solo se usaron estas condiciones de temperatura y estos primeros minutos porque fue donde la reacción tuvo un comportamiento de una reacción de primer orden.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- 1) La caracterización fisicoquímica de los sólidos de ZnO estudiados demostraron que:
 - a) Los sólidos A y B de ZnO presentaron una morfología de granos aglomerados similar, determinada por microscopía electrónica de transmisión.
 - b) El sólido A tiene un área superficial de $41 \text{ m}^2/\text{g}$ y una porosidad de $0,26 \text{ cc/g}$ contrario al sólido B que presenta un área superficial muy baja ($5 \text{ m}^2/\text{g}$) y sin porosidad, es decir este sólido carece de superficie específica respecto al sólido A
 - c) La DRX demostró que el sólido B luego de reaccionar presenta una mayor cristalinidad que el sólido A con una menor área superficial específica y no presenta porosidad lo cual lo hace menos reactivo que el sólido A.
- 2) El sólido A presenta una capacidad de absorción de H_2S mayor que el sólido B, debido a que presenta una mayor superficie y porosidad lo que favorece la reacción del H_2S con el ZnO.
- 3) La humedad tuvo un efecto significativo para el sólido B mejorando tanto la conversión como la capacidad de absorción, mientras que para el sólido A no tuvo un efecto relevante.
- 4) En las pruebas que se utilizó 100% H_2S y en las que se utilizó una mezcla $\text{N}_2\text{-H}_2\text{S}$ se obtuvo el mismo comportamiento tanto para las pruebas húmedas como para las pruebas secas a las diferentes temperaturas.

RECOMENDACIONES

- a) Realizar los experimentos en una planta dinámica ya que las mismas reproducen de una manera más fidedigna los resultados reales de operación
- b) Realizar un estudio más profundo sobre el efecto de la humedad en los sólidos a base de ZnO y cuál es su efecto sobre la capacidad de absorción.
- c) Realizar pruebas para determinar la solubilidad del H₂S en agua y comparar estos valores con lo obtenido en pruebas secas y húmedas a las mismas condiciones.
- d) Hacer un barrido de presiones parciales de H₂S utilizando mezclas N₂-H₂S y comparar estos resultados con pruebas utilizando 100% H₂S.
- e) Hacer un estudio de la reactividad del acero de los autoclaves con el H₂S y determinar si influye en las pruebas de capacidad de absorción.
- f) Realizar pruebas con otros óxidos metálicos que también son selectivos al H₂S y compararlo con el ZnO.

BIBLIOGRAFÍA

- Appert, O. *et al.* (2002): "Cross-border gas trade conference", apuntes finales de la conferencia. Paris.
- Cirnefazs Internacional. Obtenida el 27 de febrero de 2010 de <http://cirnefazsinternacional.blogspot.com/>.
- Fogler Scott H. (2001). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3ra ed. 968 p.
- Graziani Luis C. (2002). El gas natural. 3ra ed. Callao. 110 p.
- Huiling y col (2001). The Apparent Kinetics oh H₂S Removal by zinc oxide in the presence of Hydrogen.
- Izquierdo José F y otros (2004). Cinética de las reacciones químicas .Barcelona 304 p.
- Kohl A y Nielsen R (1997). Gas Purification. Houston 1395 p.
- Levenspiel, O (1987). "Ingeniería de las reacciones químicas". Editorial Reverte. España-Barcelona.
- Martínez, M. (1994). Ingeniería del Gas, Principios y Aplicaciones. Ingenieros Consultores. Maracaibo (Venezuela).
- Navarro, Francisco (2009). Evaluation of Absorption Capacity of Nanoparticles and Nonnanoparticles of ZnO as Solid Agents Able to Eliminate H₂S. Trabajo de grado de maestría no publicado. The Robert Gordon University, Aberdeen School of Engineering.
- Norma venezolana COVENIN 3568-2:2000: Gás natural. Características mínimas de calidad Parte 2: Gás de uso general para sistemas de transporte troncales de libre acceso. (2000, Julio 26). Fondonorma. Comité CT4, subcomité SC6 N° 2000-7.
- Norma técnica aplicable (NTA) para el aseguramiento de la calidad del gas en sistemas de transporte y distribución (Resolución N° 162). (2007, Septiembre 17). Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela, 38.771, Septiembre 18, 2007.
- PDVSA Manual (2005) "Manual de procedimiento para evaluar secuestrantes sólidos de gases ácidos en condiciones estáticas (M-0432, 2005). Laboratorio de corrosión por H₂S. PDVSA-Intevep. Venezuela
- Sun, Modi, Liu, Lesieur, Buglass (2007) Kinetics of Zinc Oxide Sulfidation for Packed-Bed Desulfurizer Modeling.
- Uribe M., René (2008). Estudio del proceso de remoción del H₂S contenido en el gas natural mediante el uso de absorbentes sólidos a base de óxido de hierro. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
- Vargas L., Juan C. (2002). Evaluación de diferentes opciones de secuestrantes de H₂S y su impacto en la infraestructura. Proyecto de grado. Inédito. Universidad Simón Bolívar, Caracas.

Yoll L., Rafael (2004). Estudio de secuestrantes sólidos de H₂S utilizados en la industria petrolera para el endulzamiento del Gas Natural. Trabajo especial de grado. Inédito. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

APÉNDICE

CONVERSIÓN DE H₂S

$X_{H_2S} = (P_i - P_f) / P_i$ donde:

X_{H_2S} = Conversión de H₂S (adimensional)

P_i = Presión inicial de H₂S (psi)

P_f = Presión final de H₂S (psi)

Para el Sólido A, a 120 psi y 40 °C en condiciones secas

$P_i = 128,31$ psi

$P_f = 65,87$ psi

$$X_{H_2S} = (128,31 - 65,87) / 128,31 = 0,4866$$

Calculo del error de la conversión

Por la mínima lectura del equipo

$P_i = 128,31 \pm 0,01$ psi

$P_f = 65,31 \pm 0,01$ psi

Su error será:

$$\frac{\delta P}{|P|} = \frac{\delta P_i}{|P_i|} + \frac{\delta P_f}{|P_f|} + \frac{\delta P_i}{|P_i|} = \left(\frac{0,01}{128,31} + \frac{0,01}{65,31} + \frac{0,01}{128,31} \right) \cdot 0,4866 = 0,0002$$

$$X_{H_2S} = 0,4866 \pm 0,0002$$