

Adsorbentes para la deshidratación de gas húmedo dulce: avances y tendencias

RESUMEN

Después que el gas natural pasa por un proceso de eliminación de gases ácidos, es necesaria la deshidratación. Existen diferentes técnicas para la deshidratación del gas natural, entre las se encuentran la absorción mediante el empleo de líquidos desecantes, la adsorción con sólidos, el uso de inhibidores de formación de hidratos y la deshidratación por refrigeración. Entre los diferentes materiales desecantes utilizados para la deshidratación del gas natural, las zeolitas sintéticas han sido ampliamente explotadas debido a su gran área superficial, alta capacidad para retener moléculas de agua y su fácil regeneración. Asimismo, este tipo de adsorbente tienen la ventaja de que puede ser sintetizado a partir de materiales considerados como desechos, siendo ésta una ventaja competitiva sobre otros materiales. En la actualidad, existen otros materiales disponibles como los polímeros hidrofílicos, las membranas poliméricas, los adsorbentes selectivos de agua (SWS), diseñados para la adsorción de moléculas de agua en gases.

Palabras clave: gas natural, deshidratación de gas natural, zeolitas, hidratos, criogénica.

INTRODUCCIÓN

El vapor de agua asociado al gas natural, es uno de los contaminantes más comunes en el gas, dado los inconvenientes que puede ocasionar tanto en procesos posteriores a los que pudiere estar sometido, como para su transporte a áreas de tratamiento y consumo [1].

La deshidratación del gas natural no es más que la remoción del agua en estado vapor que está asociada con el gas. Este proceso, constituye una operación básica en el acondicionamiento del gas natural, ya que previene la formación de gases ácidos, la corrosión de las tuberías, la obstrucción de las líneas de transmisión y la formación de hidratos (cristales sólidos formados por agua e hidrocarburos), uno de los problemas principales que se presentan en el acondicionamiento del gas natural [1-4].

La cantidad de agua removida durante el acondicionamiento del gas natural depende de los requerimientos de contrato, las limitaciones económicas y el tipo de deshidratación usado. Entre las técnicas que se utilizan para la deshidratación del gas natural se encuentran la absorción mediante el empleo de líquidos desecantes, la adsorción utilizando sólidos desecantes, el uso de inhibidores de formación de hidratos y la deshidratación por refrigeración (enfriamiento-expansión) [1]. Las dos primeras son las técnicas más usadas en la industria.

Para la remoción del agua a niveles de gran exigencia, como en el caso de tratamiento de corrientes de alimentación a procesos criogénicos, los sistemas de deshidratación más usados son los que emplean adsorbentes sólidos [1, 5]. En estos sistemas, algunos componentes del gas se adsorben sobre la superficie de

sólidos por adsorción química o física, obteniéndose niveles tan bajos de humedad como de 1 ppm o menor.

Entre los materiales desecantes que tiene una capacidad alta para remover agua se encuentran la alúmina, los geles de sílice y las mallas moleculares. Estas últimas han sido ampliamente utilizadas en la deshidratación del gas natural debido a su gran área superficial, alta capacidad para retener moléculas de agua y su fácil regeneración [6].

El presente trabajo tiene como propósito presentar el estado del arte en cuanto al desarrollo de adsorbentes para la deshidratación de gas húmedo dulce, así como los avances y tendencias en esta materia. Asimismo se describe en forma breve los procesos industriales utilizados para la deshidratación del gas natural.

Procesos industriales para la deshidratación de gas natural

El gas natural constituye una de varias e importantes fuentes de energía no renovables. Está formado por una mezcla de gases ligeros que se encuentra en yacimientos de petróleo, ya sea disuelto o asociado con éste. El gas natural es una mezcla de hidrocarburos simples que se encuentra en estado gaseoso, en condiciones ambientales normales de presión y temperatura. La mayoría de los hidrocarburos encontrados en el gas natural son mezclas complejas de ciento de diferentes compuestos.

Una corriente de gas natural típica es una mezcla de metano, etano, propano, butano y pentano. Además de estos hidrocarburos, el gas natural también contiene vapor de agua, sulfuro de hidrógeno (H_2S), dióxido de carbono (CO_2), helio, nitrógeno y algunos otros compuestos [2-3].

El gas natural, tal como se extrae de los pozos, viene cargado de vapor de agua junto con otros componentes. La presencia de agua en una corriente de gas natural tiene varios efectos, los cuales son perjudiciales a las líneas de transmisión y equipos encargados del manejo y procesamiento de la corriente de gas natural. El primero de estos efectos es la condensación. Cuando por una u otra razón la temperatura en la corriente de gas disminuye y el vapor de agua presente se condensa depositándose en el fondo de las secciones de menor elevación de una línea de tubería; este mismo efecto puede ocasionar la formación de hidratos reduciendo y taponando sustancialmente el área de flujo de esas secciones de tubería y por consecuencia disminuyendo la capacidad de transporte de la línea de transmisión. Un segundo efecto nocivo que causa la presencia de agua en la corriente de gas, es la de brindar un medio acuoso apropiado en el seno del cual ocurren reacciones químicas (particularmente si contiene CO_2) que conducen a la formación de ácidos, los cuales son causantes directos de la corrosión de paredes metálicas de tuberías, recipientes y equipos de manejo y proceso del gas. Existen otras consecuencias perjudiciales que acarrea la presencia de agua como daños por el impacto en los compresores, peligros de explosión en las calderas, formación de hielo en los procesos criogénicos, entre otros [1-4].

Es por esta razón que el gas natural bruto requiere acondicionamiento, principalmente la remoción de los gases ácidos y la deshidratación antes de distribuirlo a las líneas de transportación.

Endulzamiento

El proceso de endulzamiento de gas consiste en remover los contaminantes, H_2S y CO_2 del gas húmedo amargo recibido de los pozos productores. Este proceso

consiste en la absorción selectiva de los contaminantes, mediante una solución acuosa, a base de una formulación de amina, la cual circula en un circuito cerrado donde es regenerada para su continua utilización. Durante el proceso, el gas ácido (H_2S) es convertido en azufre elemental en reactores catalíticos, para almacenamiento, transporte y entrega en estado líquido.

Deshidratación

La deshidratación del gas natural se define como la remoción del agua en forma de vapor que se encuentra asociada con el gas desde el yacimiento [1-5]. Este proceso es necesario para asegurar una operación eficiente en las líneas de transporte de gas. Los niveles hasta donde se puede deshidratar dependerán del propósito o destino que se tenga para ese gas.

La presencia de agua en una corriente de gas natural tiene varios efectos, todos ellos perjudiciales a las líneas de transmisión y equipos encargados del manejo y procesamiento de la corriente de gas. La deshidratación del gas natural es un proceso importante por varias razones [1-5]:

- El agua en estado líquido y el gas natural pueden formar hidratos parecidos al hielo que pueden obstruir válvulas, tubería, etcétera.
- El gas natural que contiene agua en estado líquido es corrosivo, particularmente si contiene CO_2 o H_2S .
- El vapor de agua utilizado en los gasoductos de gas natural pueden condensarse causando condiciones lentas de flujo.
- El vapor de agua aumenta el volumen y disminuye el valor calorífico del gas natural, por lo tanto se reduce la capacidad de la línea.
- La deshidratación del gas natural antes del procesamiento criogénico es vital para prevenir la formación de hielo en los intercambiadores de calor de baja temperatura.

La principal razón por lo que se desea eliminar agua de las corrientes de gas natural es evitar la formación de hidratos [1-5]. Los hidratos son compuestos sólidos que se forman como cristales, tomando apariencia de nieve, se producen por una combinación de agua con hidrocarburos livianos (butanos, propano, etano y metano) y/o gases ácidos (CO_2 y H_2S) y su composición es aproximadamente un 10% de hidrocarburo y un 90 % de agua, su gravedad específica es de 0,98 y flotan en el agua pero se hunden en los hidrocarburos líquidos. La formación de hidratos en el gas natural ocurrirá si existe agua libre y se enfría el gas [1].

La formación de hidratos puede evitarse removiendo el agua del gas o del líquido antes del enfriamiento de los hidrocarburos por debajo de la temperatura a la cual podrían aparecer los problemas mediante el uso de un inhibidor que se mezcle con el agua que se ha condensado.

Normalmente las plantas de procesamiento de gas, cuyo objetivo es recuperar líquidos del gas natural (LGN), utilizan procesos a bajas temperaturas. En estos casos, es necesario deshidratar el gas natural para que la planta pueda operar sin peligro de formación de sólidos.

Técnicas para deshidratar el gas natural

La deshidratación del gas natural puede hacerse con los siguientes procesos: [1]

Absorción: separación utilizando los diferentes grados de solubilidad en un líquido, empleando sustancias higroscópicas.

Adsorción: Separación de acuerdo al tamaño o tipo de moléculas, haciendo uso de los diferentes grados de adhesión a materiales sólidos porosos (sistemas gas/sólido y líquido/sólido).

Expansión: Reduciendo la presión de vapor del gas con válvulas de expansión y luego separando la fase líquida que se forma.

Inyección: Bombeando un líquido reductor del punto de rocío como el metanol.

El secado del gas natural mediante la absorción del agua en un líquido adsorbente ha dominado el campo de la deshidratación del gas natural durante los últimos 30 años. Esta técnica se lleva a cabo utilizando principalmente soluciones de glicoles. Los glicoles son buenos absorbentes de agua, ya que son compuestos que tienen grupos hidroxilos en su estructura, que les permiten fácilmente formar asociaciones con moléculas de agua. Entre los diferentes glicoles usados como líquidos desecantes se encuentran el dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG) y el tetraetilenglicol (TREG). El TEG es el líquido desecante más utilizado para la deshidratación de gas [2, 3, 7].

El proceso de deshidratación del gas por absorción se lleva a cabo mediante el paso a contra corriente del gas húmedo a través del solvente utilizado para el secado. Una vez que el solvente absorbe la humedad, el gas seco pasa a las redes de distribución para su venta. El solvente enriquecido (TEG con agua y algo de metano) pasa a un regenerador donde se le extrae el agua, el metano y otros contaminantes absorbidos. Los sistemas que emplean líquidos desecantes son fáciles de operar y mantener y es posible automatizarlos [7].

Uno de los inconvenientes del empleo de glicoles en el proceso de deshidratación del gas, es el mantenimiento del estado del solvente, el cual, debe estar en condiciones óptimas para la operación. Gran parte de los problemas encontrados en plantas de deshidratación con glicoles están asociados al estado de salud del solvente, por lo cual resulta imprescindible mantenerlo en las mejores condiciones operativas posibles. Entre los problemas relacionados con el solvente se destacan la presencia de hidrocarburos en éste, los cuales potencian la formación de espuma y por ende pérdidas innecesarias de solvente en el proceso [2].

Por otra parte, el proceso de deshidratación por medio de glicoles, desperdicia gas, cuesta dinero y contribuye a agravar los problemas locales de calidad de aire, ya que el trietilenglicol no sólo absorbe el agua del gas, sino que también adsorbe otros componentes como el metano, compuestos orgánicos volátiles (COV) y los contaminantes peligrosos del aire (CPA), los cuales posteriormente son hervidos o regenerados y ventilados a la atmósfera. Este hecho constituye una gran desventaja.

Para la remoción del agua a niveles de gran exigencia, como en el caso de tratamiento de corrientes de alimentación a procesos criogénicos, se emplean procesos de adsorción.

El proceso de adsorción ha sido ampliamente usado en la industria, para la separación y purificación del gas. Comparado con otros procesos de separación es económica y tecnológicamente plausible [5]. En este proceso algunos componentes del gas se separan y adsorben sobre la superficie de sólidos adsorbentes por adsorción química o física. Con esta técnica se pueden obtener niveles tan bajos de humedad como de 1 ppm o menor.

Entre los materiales desecantes que tienen una capacidad alta para remover agua se encuentran la alúmina, geles de sílice y las mallas moleculares (zeolita y algunos materiales de carbón microporoso). Las zeolitas sintéticas son ampliamente usadas en el acondicionamiento del gas natural debido a su alta habilidad de regeneración sucesiva y a la alta selectividad que presentan para la adsorción de materiales específicos [6]. Otros sólidos desecantes que han sido utilizados por más de 70 años para la deshidratación del gas natural son las sales deliquescentes como los cloruros de calcio, potasio y litio.

Una de las ventajas del empleo de sólidos desecantes es la alta capacidad que tienen para regenerarse. Esta propiedad representa indudables ventajas sobre el manejo de líquidos desecantes, ya que es mucho más seguro transportar y liberar las sustancias adsorbidas, comprimidas dentro de los adsorbentes porosos, que trabajar directamente con fluidos almacenados en grandes contenedores [6].

Algunas de las propiedades deseables en un agente desecante se enumeran a continuación [8]:

- Superficie grande, para una alta capacidad de adsorción (500-800 m²/g)
- Actividad hacia los componentes que se desea eliminar (con el tiempo y uso)
- Velocidad de transferencia de masa alta (para la remoción)
- Regeneración fácil y económica
- Alta resistencia mecánica a la trituración y al humedecimiento
- Costo efectivo, no corrosivo, no tóxico, químicamente inerte, densidad aparente alta
- Volumen constante con la adsorción y desorción de agua

Adsorbentes usados para la deshidratación de gas húmedo dulce

Los adsorbentes sólidos comúnmente usados para la deshidratación del gas natural son los geles de sílice, las camas o lechos de sílice, la alúmina activada, la bauxita activada y las mallas moleculares.

Geles de sílice

La gel de sílice es una forma granular y porosa de dióxido de silicio hecho a partir de silicato sódico (SiO₂.nH₂O). La del tipo Davison 03 es 99,71 % wt de SiO₂ con trazas de Al₂O₃, CaO, Na₂O, ZrO₂, TiO₂ y Fe₂O₃. A pesar de su nombre es un gel sólido y duro. El término gel indica que la fabricación involucra la formación de un precipitado gelatinoso que es entonces coagulado, lavado y secado para formar un sólido o partículas duras [9].

La gel de sílice es un material duro, rugoso, con buena resistencia al desgaste. Posee propiedades químicas estables y una excelente capacidad de deshumedificación debido a su amplia área superficial (800 m²/g) y estructura hidrofílica. Es un producto fácil de manejar y puede ser regenerada fácilmente a condiciones específicas (entre 120-180 oC) [9].

La gel de sílice es uno de los desecantes sólidos más usado para la deshidratación normal del gas natural para cumplir con las especificaciones del gas de línea, así como también para la recuperación de las unidades de hidrocarburos. Está disponible comercialmente tanto en polvo, en forma granular y en camas esféricas de varios tamaños.

Las camas a base de sílice (por ejemplo las Sorbead de Mobil) consisten esencialmente de 97 % de sílice (SiO₂) y 3 % de alúmina (Al₂O₃). La capacidad de

adsorción de agua es esencialmente la misma que la del gel de sílice convencional, no obstante, la densidad y la capacidad de adsorción por unidad de volumen es algo más grande que la de los geles de sílice [9].

Alúmina activada

La alúmina activada es una forma porosa y adsorbente de la alúmina parcialmente hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Se produce calentando los hidratos a temperatura superficial para expulsar la mayor parte del agua combinada [10]. La alúmina activada es un material con buenas propiedades de adsorción. Posee una gran área superficial y una alta capacidad para remover agua. La magnitud de su superficie depende del método de preparación y del grado de activación [10]. Las formas comerciales tienen entre 100 y 400 m²/g. La mayoría de los tipos contienen carbonato sódico como impureza, pero en algunas variedades solo llega al 0,1 % o menos. Los tipos muy adsorbentes o alúminas activadas se expanden en forma granular y de tabletas de tamaño apropiado para lechos catalizadores fijos, poseen una resistencia excepcional al calor y conservan su área a 800 °C [10].

Una de las aplicaciones más importantes más importante de la alúmina activada es la desecación de gases y líquidos. La alúmina activada tiene la propiedad de secar el aire hasta dejarle muy poca humedad. Las alúminas activadas se emplean en reacciones de deshidratación, como la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en las que el agua es el reactante o el producto.

La alúmina activada es un producto que no se produce en el país y su adquisición resulta prohibitiva para algunas aplicaciones, como las de salud pública. La mayoría de las alúminas se producen a partir de la precipitación de una solución de aluminato usando el bien conocido proceso Bayer. Numerosas formas estables y de transición, como la alúmina alfa, son poco usadas para aplicaciones de secado debido a su baja área superficial y porosidad. No obstante, las alúminas de transición como la gamma y la eta, que se forman por la deshidratación térmica de hidróxidos de aluminio son usadas principalmente como desecantes [10].

La naturaleza química de los sitios de la alúmina para la adsorción de agua no se ha entendido claramente. Algunos posibles mecanismos son quimisorción del agua mediante la disociación del agua en iones H^+ y OH^- los cuales se adhieren a la superficie de la alúmina, formación de puentes de hidrógeno de agua con los grupos oxígeno e hidroxilo superficiales, interacciones de van der Waals y polo-polo entre las moléculas del agua y la superficie de la alúmina, y condensación del agua en los mesoporos de la alúmina [10].

Las diferencias en la estructura del poro y la química superficial de las diferentes alúminas activadas se manifiestan en las características de adsorción de agua, las cuales son significativamente diferentes en función del tipo de alúmina [10].

La alúmina activada puede extraer y absorber el 36 % de su propio peso en agua y puede ser utilizada fácilmente en la presencia de gases ácidos y alcalinos. La alúmina activada es simplemente reactivada utilizando el calor para regenerar cuando esté en plena forma hidratada y saturada. Es capaz de captar más agua, en función del peso que cualquier otro agente adsorbente. Produce una excelente relación de calidad y depresión del punto de rocío. Tiene la ventaja de ser capaz de soportar malos tratos y golpes y calor sin la desintegración, mientras que otros desecantes sólidos, tales como el gel de sílice tienden a romperse en pequeñas partículas al ser sometidos a las crisis de agua.

Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos formados por redes estructurales tetraédricas TO_4 ($T=Si, Al$), conectadas una a la otra por átomos de oxígeno [11,12]. Las redes estructurales de las zeolitas poseen una gran cantidad de huecos y espacios vacíos de dimensiones moleculares (con diámetros que oscilan entre 2 y 10 Å) que impiden el paso de moléculas voluminosas a través de ellas. Es por esta razón que se consideran tamices moleculares.

Los huecos de las zeolitas están ocupados por iones y/ moléculas de agua, los cuales poseen una libertad de movimiento considerable dentro de la estructura de las zeolitas. Esta movilidad permite el intercambio de los iones y/o moléculas de agua de las zeolitas, así como la deshidratación reversible. La composición de las zeolitas, puede ser mejor descrita con base a tres componentes: una estructura tetraédrica, un catión de compensación y una fase adsorbida (en este caso moléculas de agua) [12].

Las zeolitas poseen propiedades únicas, las cuales dependen de su estructura cristalina, así como del tipo de cavidades internas, como tamaño y forma de los poros. Entre las propiedades que tienen las zeolitas se encuentran la capacidad de intercambio catiónico, propiedades de adsorción, estabilidad ácida, capacidad de intercambio amónico y resistencia al agotamiento con humedad [12].

La relación Si/Al de las zeolitas determina un número importante de propiedades útiles para la adsorción, catálisis e intercambio iónico [12]. Las zeolitas pueden encontrarse en la naturaleza (zeolitas naturales) o pueden ser fabricadas o modificadas para cambiar algunas de sus propiedades (zeolitas sintéticas). Se conocen alrededor de 45 zeolitas naturales (ver [tabla 1](#)); no obstante, tan sólo algunas especies son utilizadas [13]. La síntesis de zeolitas permite controlar el tamaño y la uniformidad de los poros de las zeolitas. Asimismo se pueden obtener diferentes estructuras variando el tipo de catión metálico (Na, K o Ca) y la relación Si/Al.

Existen más de 150 zeolitas que han sido sintetizadas, las más comunes son las zeolitas A, X, Y y ZMS-5 [12,13].

Las zeolitas tanto naturales como sintéticas han sido usadas principalmente en tres tipos de aplicaciones: como adsorbentes, en catálisis e intercambio iónico. Asimismo, las zeolitas naturales debido a su bajo costo son usadas en aplicaciones minerales gruesas.

Las dimensiones de los canales de las zeolitas y su capacidad para absorber gases y agua han convertido a las zeolitas en tamices moleculares para un número de aplicaciones. En la [tabla 2](#) se describen las aplicaciones de la zeolita como material adsorbente y en la [tabla 3](#) las zeolitas o mallas moleculares diseñados y usados como adsorbentes para la industria del petróleo.

Las zeolitas tipo A y las zeolitas tipo X son las más usadas en el procesamiento del gas natural principalmente para la remoción del vapor de agua del gas. Este tipo de zeolitas presentan una relación Si/Al baja que le confiere una alta capacidad hidrofílica. Estos materiales han sido producidos comercialmente a gran escala debido a su gran aplicabilidad. Las zeolitas tipo A (4A y 5A) y 13X son también bien conocidas como adsorbentes de CO_2 .

Las zeolitas sintéticas son los desecantes sólidos más empleados para la deshidratación del gas natural en los procesos criogénicos. En nuestro país, no

existen proveedores de estos materiales, por lo que tienen que ser importadas del extranjero, principalmente de Europa. No obstante, en la literatura se reporta número importante de patentes y artículos técnicos que han propuesto diferentes métodos para la síntesis de zeolitas a partir de materiales considerados como desechos (sílice geotérmica y ceniza volante) [19], los cuales pueden ser explotados para el abastecimiento de este producto.

Materiales adsorbentes con potencial para ser usados en el secado del gas natural

Polímeros hidrofílicos

Recientes estudios han mostrado que los polímeros hidrofílicos, como los polímeros sulfónicos, pudieran tener un alto desempeño en la adsorción de agua en gas. Entre los diferentes sólidos adsorbentes, los polímeros hidrofílicos parecen ser particularmente eficientes para la adsorción de agua comparada con los compuestos minerales usuales como las zeolitas y los geles de sílice. Un ejemplo son las sales de sodio del ácido sulfónico de poliestireno que tienen una capacidad de adsorción de agua superior al 80 % peso a 80 % de humedad relativa en el equilibrio, con un calor de adsorción aproximado de $-80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este material pudiera ser considerado como un buen candidato para propósitos de deshumidificación.

El proceso de adsorción de vapor de agua sobre las sales de sodio del ácido sulfónico de poliestireno es similar al de las arcillas minerales.

La adsorción ocurre en dos pasos: (1) la formación de agregados de moléculas de agua sobre los cationes Na^+ , que son los sitios de adsorción, y (2) la condensación capilar del agua entre las cadenas poliméricas acompañadas con el hinchamiento del adsorbente, el cual se incrementa a medida que decrece el grado de sulfonación del polímero.

La regeneración de estos adsorbentes es sencilla y puede lograrse con simple calentamiento (313K), su estabilidad hidrotérmica es buena y sus propiedades de adsorción no se degradan con los ciclos de adsorción - desorción. Las propiedades de adsorción de agua de estos materiales han sido bien aprovechadas en los procesos de deshumidificación de aire.

Membranas poliméricas

Los procesos de separación de gas basados en el uso de membranas han probado su potencial como una mejor alternativa que los procesos de separación tradicionales para el acondicionamiento y procesamiento del gas natural, debido a su efectividad, en cuanto a requerimientos de energía y costo; asimismo son amigables con el medio ambiente, versátiles y simples. Otras ventajas potenciales del uso de separación con membranas son requerimientos de poco espacio y peso y fácil operación.

Las membranas se dividen en dos grupos: orgánicas (poliméricas) e inorgánicas. Los materiales inorgánicos generalmente poseen estabilidad química y térmica superior a las membranas poliméricas. No obstante, son varios órdenes de magnitud más caras que los polímeros, por lo que no tienen aplicación comercial en la industria del gas natural. Los materiales poliméricos son los materiales más usados en la fabricación de membranas. La capacidad de los polímeros para separar o concentrar hidrocarburos se conoce desde hace muchos años. Casi todos los tipos

de membranas de polímeros tienen una permeabilidad alta para el vapor de agua y han sido probadas para aplicaciones en el acondicionamiento del gas natural.

Las membranas poliméricas se clasifican en dos categorías: membranas vítreas (rígidas) y membranas plásticas (elásticas). Los polímeros vítreos poseen esqueletos rígidos, y permean preferentemente gases con moléculas pequeñas. Pueden ser usadas para remover gases ácidos del gas natural. Por otro lado los polímeros plásticos como el caucho de silicona permean preferentemente los gases más pesados que los ligeros. Tanto las membranas rígidas como las elásticas pueden ser usadas para la deshidratación del gas natural.

Los materiales más utilizados para la fabricación de membranas poliméricas son las poli-imidas y los polímeros sulfonados. El acetato de celulosa también ha sido usado para fabricar este tipo de membranas. Las poli-imidas poseen una estabilidad térmica y una resistencia mecánica robusta, una permeabilidad al vapor de agua alta, así como una alta selectividad al H_2O/N_2 . Los polímeros sulfonados son permeables al vapor de agua y aumentan su permeabilidad marcadamente con el incremento de la sulfonación.

Las membranas poliméricas no sólo son permeables al agua, sino que son también altamente sensibles a contaminantes y a los hidrocarburos más altos del gas natural, comparadas con otra tecnologías de deshidratación. Las altas presiones, la presencia de CO_2 y de hidrocarburos pesados provocan cambios en la estructura de la membrana polimérica, provocando su hinchamiento y pérdida en la habilidad de separación. Asimismo estos factores provocan la plastificación de la membrana.

Esta es una limitante para su uso a gran escala. Otra limitante es la pérdidas de metano junto con el agua permeada.

La deshidratación del gas natural mediante el uso de membranas pudiera ser una tecnología emergente para la separación de gas. El potencial de aplicación de las membranas es alto; y hasta el momento son pocas las unidades que han reportado su empleo.

Las poli-imidas y los polímeros sulfonados son los materiales más usados en las membranas vítreas para la deshidratación del gas natural. Las poliimidas poseen una estabilidad térmica y resistencia mecánica robusta. También tienen una permeabilidad y una selectividad H_2O/N_2 alta.

Los polímeros sulfonados son otra clase de material utilizado para la deshidratación del gas natural. Puesto que existen muchos materiales poliméricos que tienen una alta permeabilidad al agua y selectividades agua/metano de cientos, este tipo de materiales no representan un problema técnico para remover vapor de agua del gas natural. El reto es encontrar materiales menos susceptibles a la plastificación para que el proceso de deshidratación por membranas se lleve a gran escala. Las aplicaciones de la tecnología de membranas para el acondicionamiento del gas natural se resumen en el [tabla 4](#).

Adsorbentes selectivos de agua (SWSs)

Los adsorbentes selectivos de agua (selective water sorbents, en inglés) son una nueva familia de materiales que se utilizan para la refrigeración adsorbente. Estos materiales tienen un comportamiento intermedio entre los sólidos adsorbentes, los hidratos de sales y los líquidos adsorbentes. Son materiales compósitos, ya que están compuestos por más de un material, en este caso de una sal dentro de una matriz huésped porosa. La idea general de un adsorbente compuesto es la de

modificar las propiedades adsorbentes de materiales como la sílice, la alúmina, los carbonos porosos en propiedades en una dirección deseable [20].

Los adsorbentes selectivos de agua ofrecen la posibilidad de modificar en una forma controlada las propiedades de adsorción del agua en un amplio rango, variando la naturaleza química de la sal impregnada, la estructura porosa de la matriz huésped, la cantidad de la sal confinada y las condiciones de preparación. En la [tabla 5](#) se enlistan algunos materiales SWS que han sido estudiados y sintetizados.

Tabla 5
Lista de materiales SWS sintetizados y estudiados [39]

Sal	Matriz	Captación de agua, g/g
CaCl ₂	Gel de Sílice KSK	0,7
	Gel de Sílice KSM	0,25
	Aerogeles	1,0-1,50
	Subunidades de carbono	0,57
	Al ₂ O ₃	0,52
	Vermiculita	1,13
	MCM-41	0,56
LiBr	Gel de Sílice KSK	0,77
	Gel de Sílice KSM	0,25
	Aerogeles	1,10-1,60
	Subunidades de carbono	0,60
	Al ₂ O ₃	0,55
MgCl ₂	Gel de Sílice KSK	0,72
LiCl	Gel de Sílice KSK	0,70
MgSO ₄	Gel de Sílice KSK	0,65
	Al ₂ O ₃	0,50
Na ₂ SO ₄	Gel de Sílice KSK	0,62
CuSO ₄	Gel de Sílice KSK	0,58
Ca(NO ₃) ₂	Gel de Sílice KSK	0,42
LiNO ₃	Gel de Sílice KSK	0,38

Entre las sales utilizadas en estos composites se encuentran los haluros, los sulfatos y los nitratos. Los haluros son muy higroscópicos pero también son corrosivos. Los sulfatos y los nitratos casi no son corrosivos, y captan grandes cantidades de agua.

Los materiales huéspedes son principalmente óxidos porosos (sílica y alúmina) los cuales están comercialmente disponibles y son baratos. También se han utilizado arcillas y silicatos mesoporosos compuestos (MCM-41) [20].

Avances y tendencias en el desarrollo de adsorbentes

El uso de zeolitas (mallas moleculares) sigue siendo una práctica común en los métodos de purificación de gas, particularmente para remover en forma selectiva moléculas como agua y H₂S.

Entre los desarrollos tecnológicos en cuanto al uso de zeolitas como adsorbentes para la deshidratación y purificación del gas natural se reporta, los adsorbentes con diferentes composiciones zeolíticas [21]. Estos adsorbentes son una mezcla de

zeolitas sintéticas y naturales en una proporción determinada. Las zeolitas sintéticas que pueden ser utilizadas son las zeolitas A, X y/o Y. Asimismo se emplean las zeolitas del tipo clinoptilolita o chabazita (independientemente del catión o cationes que tengan asociados) como zeolitas naturales. Las proporciones que pueden ser usadas son 70 y 90 % de la masa total de zeolita de al menos una zeolita sintética, y del 10 y 30 % de la masa total de una de las zeolitas naturales. Las zeolitas pueden ser utilizadas en polvo o en aglomerados (pueden ser camas, extrudados o cuentas) con una distribución de tamaños de 0,4 y 0,5 mm. Con este tipo de adsorbente es posible remover principalmente H₂O y opcionalmente CO₂ y H₂S presentes en gas natural y/o gases ácidos [21].

Una de las ventajas del empleo de los adsorbentes con diferente composición zeolítica es que se pueden evitar reacciones paralelas, particularmente aquellas en las que se forma COS (sulfuro de carbonilo), las cuales ocurren cuando el gas contiene H₂S y CO₂ [21]. Otro ejemplo del empleo de materiales adsorbentes en forma combinada, es el desarrollo de un adsorbente compuesto de alúmina y una malla molecular. Las mallas moleculares se deterioran rápidamente debido a la presencia de los llamados insolubles, que son líquidos, por ejemplo el agua en gases. Para evitar esto, se protege las mallas moleculares con una capa de alúmina, sílica gel o carbón activado, para adsorber el agua líquida. La combinación de capas de alúmina y de las mallas moleculares extiende la vida de las mallas moleculares y asegura un buen secado de los gases.

Los adsorbentes compósitos son otro desarrollo tecnológico de materiales adsorbentes para el secado del gas natural. Estos adsorbentes compósitos son materiales compuestos de sílice y un óxido metálico (0,1 a 10 % en peso), Los óxidos metálicos pueden ser de aluminio, hierro, zinc, vanadio y titanio, aunque el óxido metálico más usado es la alúmina. Estos materiales adsorbentes tienen un área superficial específica de al menos 600m²/g con diámetro de poro promedio de 3nm o menos.

Una ventaja de los adsorbentes compósitos sobre otros sólidos desecantes como las zeolitas, la alúmina y los geles de sílice, es que su calor de adsorción no es tan alto como el de las zeolitas (18 kcal/mol) por lo que su regeneración no requiere de grandes cantidades de energía. Por otra parte, estos materiales son menos susceptibles al envejecimiento que las alúminas, y no se fracturan con la exposición al agua líquida como los geles de sílice.

La separación de gases o vapores o líquidos vía membranas es una tecnología comercial arraigada con muchas aplicaciones y continúa encontrando aceptación en nuevas aplicaciones. Entre las aplicaciones están: (a) separación de hidrógeno de nitrógeno, metano, o monóxido de carbono en aplicaciones tales como recuperación de gas de purga del amoníaco, refinación de petróleo y fabricación de gas de síntesis; (b) separación de CO₂ y H₂S de metano en la mejora del gas natural; separación de compuestos orgánicos volátiles (COV) del aire o nitrógeno; (d) la separación de vapor de agua del aire comprimido o del gas natural para obtener un gas seco, entre otros. En cada una de estas aplicaciones, las membranas compiten con otras tecnologías de separación, por ejemplo, absorción en disolventes, adsorción en tamices moleculares u otros adsorbentes, destilación o refrigeración.

Las membranas de material compuesto, son particularmente apropiadas para la deshidratación de gases o vapores. Estas membranas constan de un soporte poroso (polímero) revestido con una dispersión, emulsión o suspensión coloidal de un polímero de acetato de vinilo. El perfeccionamiento de la tecnología en el desarrollo de las membranas para la separación de gases, líquidos o vapores aún sigue en proceso.

Síntesis de zeolitas

Uno de los principales retos que enfrenta la industria del petróleo y en especial la industria del gas natural es el abastecimiento de este tipo de materiales. En nuestro país, no existen empresas que se dediquen a la fabricación de zeolitas sintéticas, por lo que estos materiales tienen que ser importados.

La síntesis de zeolitas es un campo activo de investigación debido a la importancia de estos materiales en muchos procesos industriales. Los esfuerzos por sintetizar zeolitas se remontan a principios del año 1848, cuando Wöhler recristalizó por primera vez apphoohylita mediante su calentamiento en soluciones de agua de 180-190 °C de 10-12 atm [22]. Sin embargo, no fue hasta los años 1940, que la síntesis de zeolitas ganó terreno, gracias a los trabajos pioneros de Milton y colaboradores y desde entonces se ha registrado un gran progreso en esta materia en los últimos 70 años.

Un gran número de zeolitas con nuevas topologías de red, composiciones y propiedades han sido exitosamente preparadas a través de continuos esfuerzos sintéticos. Más aún, se han alcanzado grandes mejoras en la síntesis de zeolitas. La síntesis de zeolitas se lleva a cabo mediante un proceso hidrotérmico con reactivos que sean fuentes de sílice y de alúmina, un agente mineralizante como OH^- o F^- , y moléculas orgánicas como agentes plantilla para zeolitas de relaciones Si/Al altas. El proceso se lleva a cabo en recipientes cerrados (comúnmente autoclaves) [22-24].

La síntesis hidrotérmica de zeolitas es la técnica que ha sido aplicada para la preparación de zeolitas [22] y ha llegado a ser la ruta básica para sintetizar estos materiales. El incremento del interés en el empleo de esta técnica deriva de sus ventajas en términos de la alta reactividad de los reactantes, fácil control de la solución y de las interfases, reducción de las emisiones de contaminantes y bajo consumo de energía.

En la literatura se han descrito numerosos métodos para sintetizar zeolitas a escala industrial. No obstante, todos ellos pueden agruparse en tres grupos [22]:

- Preparación de zeolitas a partir de reactivos de alta pureza.
- Conversión de arcillas en zeolitas. Los procesos más conocidos son los que emplean caolín como fuente de Si y Al.
- Procesos basados en el uso de otras materias primas, como vidrio o cenizas volantes de centrales térmicas de carbón.

La síntesis de zeolitas a partir de ceniza volante de carbón ha recibido gran atención en la última década. La ceniza volante es un subproducto de las centrales térmicas particularmente usado en la fabricación de concretos y cementos. La ceniza volante está compuesta principalmente de SiO_2 y Al_2O_3 compuestos similares a algunos materiales volcánicos precursores de las zeolitas y de algunos óxidos derivados de compuestos inorgánicos que permanecen después de la combustión de carbón. La abundancia de SiO_2 y Al_2O_3 hace de la ceniza volante una importante fuente de material para la síntesis de zeolitas (ver [tabla 6](#)).

Tabla 6
Composición química de la ceniza volante [47]

Oxidos principales	wt(%)	Elementos menores	ppm
SiO ₂	48,47	Ni	15
Al ₂ O ₃	28,03	Cu	101
Fe ₂ O ₃	4,38	Cd	0,2
TiO ₂	1,45	As	20
MnO	0,08	Co	69
MgO	1,36	Cr	157
CaO	6,38	Pb	71
Na ₂ O	0,49	Zn	75
K ₂ O	0,94	V	211
P ₂ O ₅	0,44	Se	4

Síntesis de zeolitas a partir de ceniza volante

Un número importante de patentes y artículos técnicos han propuesto diferentes métodos para la síntesis de zeolitas a partir de ceniza volante [23, 24, 25]. Todos estos métodos se basan en la disolución de las fases Al-Si que tiene la ceniza volante con soluciones alcalinas (principalmente soluciones de NaOH y KOH) y la subsecuente precipitación del material zeolítico. Los métodos más conocidos y generalmente empleados para sintetizar zeolitas a partir de ceniza volante son: i) método directo (conversión alcalina), ii) método de fusión y iii) extracción de sílice [24]. Los métodos difieren uno de otro, en la solución alcalina utilizada, la molaridad de los agentes alcalinos, la relación solución/sólido, temperatura, tiempo de reacción, presión y tipo de incubación (ver [tabla 7](#)).

Los tiempos de reacción para la síntesis de zeolitas son largos (pueden variar de 3 hasta 48 h). La aplicación de microondas a los parámetros de síntesis convencional a nivel laboratorio reportan altos rendimientos y una disminución considerable del tiempo de reacción comparado con los reportados usando calentamiento convencional.

Una variación al método directo o de conversión alcalina es la introducción de una etapa de fusión alcalina antes del proceso convencional para la síntesis de zeolitas. Esta modificación resulta en un incremento en la velocidad de conversión en la síntesis de zeolitas [25].

Las propiedades de adsorción de las zeolitas pueden ser mejoradas por la modificación de las propiedades de la superficie, la forma de los poros, y composición química de su red estructural. La red estructural de las zeolitas consiste principalmente de Si y Al, los cuales ayudan al intercambio de varios cationes metálicos. El tipo de catión en la estructura de la zeolita tiene una influencia significativa en la adsorción de gas [26].

La [tabla 8](#) muestra los tipos de zeolitas que han sido sintetizados a partir de ceniza volante de carbón.

Los primeros materiales zeolíticos sintetizados a partir de ceniza volante fueron utilizados para la remoción de contaminantes en aguas de desecho (principalmente remoción de metales pesados). No obstante, estos materiales tienen aplicaciones como adsorbentes, principalmente para la remoción de SO₃, CO₂, NH₃ y metano.

CONCLUSIÓN

La literatura muestra que el desarrollo de los procesos de adsorción depende de la disponibilidad de los adsorbentes, del costo y de capacidad de adsorción y selectividad que presenten. De los adsorbentes utilizados para la deshidratación del gas natural, las zeolitas siguen desempeñando un papel importante por sus propiedades como material adsorbente y propiedades catalíticas. La obtención de las zeolitas en forma sintética abre un abanico de posibilidades en cuanto al control de las propiedades físicas y químicas de estos materiales, lo que permite obtener productos diseñados a la medida. La obtención de zeolitas a partir de materiales de desecho es una de las alternativas para abastecer la demanda de estos materiales a nivel nacional.

BIBLIOGRAFÍA

1. ROJAS SOLÍS, A. Estudio y Optimización del Sistema de Deshidratación del Gas Natural con Trietilen Glicol (TEG) en la Planta de Procesamiento de Gas Malvinas, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima Perú, 2006.
2. B. CHHETRI, M. R. Islam, Problems Associated with Conventional Natural Gas Processing and Some Innovative Solutions, *Petroleum Science and Technology* 2008, 26, 1583 - 1595.
3. DURAN RINCÓN, M., F. CASTILLO M. Aplicación de Esquemas de Control Avanzados en el Proceso de Deshidratación del Gas Natural, *Scientia et Technica* 2004, X(24), 239-244.
4. C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, D.T. Wu, Fundamentals and Applications of Gas Hydrates, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 2011, 2.
5. B. Shirani, T. Kaghazchi, M. Beheshti, Water and Mercaptan Adsorption on 13X Zeolite in Natural Gas Purification Process, *Korean J. Chem. Eng.* 2010, 27(1). Págs. 253-260.
6. M.A. Hernández, et-al, Comparación de la capacidad de adsorción de CO₂ en Clinoptilolitas Naturales y Tratadas Químicamente, *Superficies y Vacío* 2010, 23(S). Págs. 67-72.
7. C. E. Angeles Ramírez, Separación de la Mezcla TEG-Agua Generada del Proceso de Deshidratación de Gases en la Industria Petrolera mediante el Uso de Sales Iónicas.
8. J. U. Keller, R. Staudt, *Gas Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorptive Isotherms*, Springer Science, USA 2005.

9. F.S. Manning, R.E. Thompson, Oilfield Processing of Petroleum, Marcel Dekker, USA, 2003.
10. R.T. Yang, Adsorbents: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, USA, 2003.
11. T. Maesen. et-al. Introduction to Zeolite Science and Practice. 3rd Ed: Elsevier, 2007. Págs. 1-12.
12. P. Payra, P.K. Dutta. Handbook of Zeolite Science and Technology: Marcel Dekker. New York, 2003. Págs. 1-19.
13. S.A.Binti Ibrahim, Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution, 2007.
14. X.Querol, et-al. Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash: An Overview, International Journal of Coal Geology 2002, 50, págs. 413-423.
15. K. Ojha, et-al. Zeolite from Fly Ash: Synthesis and Characterization, Bull. Mater. Sci. 2004, 27(6). Págs. 555 - 564.
16. H. Tanaka, S. Furusawa, R. Hino, Synthesis, Characterization, and Formation Process of Na - X Zeolite from Coal Fly Ash, Journal of Materials Synthesis and Processing 2002, 10(3). Págs.143-148.
17. W. Yanxin, et-al. Synthesis of Zeolites using Fly Ash and their Application in Removing Heavy Metals from Waters, Science in China 2003,46 (9),967-976.
18. X.S. Zhao, G.Q. Lu, H.Y. Zhu, Effects of Ageing and Seeding on the Formation of Zeolite Y from Coal Fly Ash, Journal of Porous Materials 1997, 4, 245 - 251.
19. H. Tanaka, et-al. Conversion of coal fly ash to Na-X zeolites, Journal of Materials Science Letters 2003, 22, 323 - 325.
20. Y.I. Aristov, New Family of Solid Sorbents for Adsorptive Cooling: Material Scientist Approach, Journal of Engineering Thermophysics 2007, 16(2). Págs. 63-72.
21. L. Bec, et al. Adsorbent Zeolitic Composition, its Method of Preparation and its Use for Removing H₂O and CO₂ y H₂S Contained in Gas or Liquid Mixtures, Patent No. US 2010/7825056, 2010.
22. S.A. Binti Ibrahim. Synthesis and Characterization of Zeolites from Sodium Aluminosilicate Solution, 2007.
23. X. Querol, et-al. Synthesis of Zeolites from Fly Ash in a Pilot Plant Scale. Examples of Potential Environmental Applications, International Ash Utilization Symposium, Kentucky, USA ,1999.
24. X. Querol, et-al. Synthesis of Zeolites from Coal Fly Ash: An Overview, International Journal of Coal Geology 2002, 50. Págs. 413-423.
25. N. Moreno, et-al. Potential Environmental Applications of Pure Zeolitic Material Synthesized from Fly Ash, Journal of Environmental Engineering 2001. Págs. 994-1002.

26. K-M Lee, Y-M Jo, Synthesis of Zeolite from Waste Fly Ash for Adsorption of CO₂, J Mater Cycles Waste Manag 2010, 12. Págs. 212 - 219.