



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**"SÍNTESIS DE UN CATALIZADOR PARA OXIDACIÓN
SELECTIVA"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

Q U Í M I C O

P R E S E N T A :

OSCAR PASTOR URBANO VERDE CASTILLO

ASESORES :

M. en C. Amalia Tobon Cervantes

M. en C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. MEXICO

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Síntesis de un catalizador para oxidación selectiva"

que presenta el pasante: Oscar Pastor Urbano Verde Castillo
con número de cuenta: 8804778-8 para obtener el TÍTULO de:
Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 16 de Mayo de 1997

PRESENTE

O. Elia Catalina León Arias

VOCAL

M. en C. Adolfo Obaya Valdivia

SECRETARIO

M. en C. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

PRIMER SUPLENTE

O. Ana Ma. Velázquez Sánchez

SEGUNDO SUPLENTE

Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

**Hoy sí, vida
me siento fuerte,
soy yo
el que te reta a ti.**

**No tengas miedo, porque estoy contigo. No mires por todos lados porque soy tu
Dios. Yo ciertamente te fortificaré. Sí, yo verdaderamente te mantendré
firmemente asido con mi diestra de justicia.**

ISAIAS 41 : 10

Al Dios Verdadero y Todopoderoso por permitirme la vida para realizar esta tarea.

A mis padres: Angel Verde Lira y Magdalena Castillo de Verde

Por todo el amor, cariño, comprensión, apoyo, paciencia y tantas cosas más, por la vida, dicho en una sola palabra. Porque este humilde trabajo no compensa todo lo anterior, pero lo dedico a ustedes con todo mi amor. GRACIAS.

A mi hermanos: José Angel, Alberto y Orlando; por el simple hecho de ser hermanos, por los momentos que hemos pasado juntos, por el apoyo y comprensión. Los quiero mucho.

A mi tía Ma. de los Angeles Verde por todo su apoyo y comprensión incondicionales, porque sin su ayuda no se hubiera podido terminar la labor.

A mis asesoras: M. en C. Amalia Tobon Cervantes, por los consejos, la paciencia y la oportunidad de demostrar que podía hacerlo.

M. en C. Marina Vargas Rodríguez, por sus atinadas sugerencias y apoyo.

A mis amigos incondicionales de la carrera: Q. Roberto Sánchez Urban y Q. Benjamín Campos Pacheco, por permitirme ser su amigo, por su apoyo, comprensión y las cosas que hemos vivido. Que siempre sigamos así. Porque sin su ayuda no se hubiera podido lograr la impresión de este trabajo.

A la Q. Verónica Altamirano, por su amistad, apoyo y aprecio. Por su valiosa ayuda para la impresión de esta Tesis.

A la Q. Ana Pérez Trujillo, por la amistad de todos estos años.

A la Q. Adriana Rodríguez, por su amistad y confianza.

A la Q. Elia Catalina León Arias, por su apoyo incondicional, comprensión y atinados consejos en los momentos difíciles.

A mi generación: Química 18.

Al M. en C. Miguel Pérez Luna por su apoyo y valiosa ayuda.

A Claudia Arizmendi por permitirme ser su amigo, por su apoyo, confianza y aprecio. Gracias.

A mis amigos que aunque no están en la carrera de Química, pero que están conmigo en otra carrera más importante, la de la vida: Simón Bautista, Mauro Navarro, Javier Solís, Ignacio Ontiveros, Eufemio Flores, Reina Neri, Ma. de la Luz y Alejandra Campos.

A todos los demás miembros de la familia Verde Lira y Nestitla Ríos.

A todos los profesores que de alguna forma contribuyeron a mi formación desde que pise una escuela por primera vez.

A la UNAM por permitirme ser parte de ella.

INDICE

| | |
|---|-----|
| Resumen | i |
| Objetivos | ii |
| Introducción | iii |
| 1 Generalidades | 1 |
| 1.1 Antecedentes Históricos | 8 |
| 1.2. Técnicas de caracterización empleadas | 18 |
| 1.2.1 Espectroscopía de absorción atómica | 21 |
| 1.2.2 Fisisorción de nitrógeno | 23 |
| 1.2.3 Superficie específica | 26 |
| 1.2.4 Volumen total de poro | 28 |
| 1.2.5 Distribución de diámetro de poro | 29 |
| 2 Parte experimental | 30 |
| 2.1 Equipo experimental y condiciones de operación | 32 |
| 2.2 Síntesis de los catalizadores | 34 |
| 2.3 Métodos de preparación | 34 |
| 3.0 Resultados | 36 |
| 3.1 Discusión de resultados | 44 |
| 3.2 Conclusiones | 45 |
| 3.3 Bibliografía | 47 |

RESUMEN

En este trabajo se dan los resultados obtenidos con catalizadores constituidos por : Fe_2O_3 soportado en SiO_2 ; esta composición fue utilizada para mejorar la recuperación de azufre en el proceso Claus que es usado actualmente en las plantas de refinación de aceite y gas natural del país.

La importancia de mejorar este proceso es evidente ya que aunque el proceso Claus recupera azufre con eficiencias que van del 94-96% implica que el 5-6% restante es emitido a la atmósfera en forma de H_2S y otros gases. Es decir, 2000 Ton / año son descargadas a la atmósfera causando daño al ambiente; de ahí la necesidad de disminuir al máximo dichas descargas.

El presente trabajo esta enfocado a la síntesis de materiales catalíticos, caracterización de sus propiedades fisicoquímicas y determinación de su actividad catalítica. La determinación de sus propiedades texturales se realizó mediante las técnicas de Espectroscopia de absorción atómica, Fisisorción de nitrógeno, Superficie específica, Volumen y distribución de poros.

Para la evaluación catalítica de los materiales sintetizados se utilizó un sistema de microrreacción del tipo de flujo continuo, operado a presión atmosférica.

También se muestra el efecto de las propiedades de los materiales sintetizados sobre la conversión, selectividad y rendimiento.

OBJETIVOS DE LA TESIS

Sintetizar un catalizador para la oxidación selectiva de H₂S a azufre elemental.

Caracterizar el catalizador obtenido con el fin de fabricarlo para uso industrial.

Recuperar azufre en un porcentaje mayor al 97 % con el catalizador sintetizado.

HIPOTESIS

Se obtendrán fases activas para oxidación selectiva al probar diferentes soportes catalíticos como SiO₂, Al₂O₃, etc. y diferentes óxidos de metales del grupo VIII. Se encontrará un soporte óptimo y una fase activa idónea para obtener un grado de conversión y selectividad mayor del 97 %.

Para poder llevar a cabo los objetivos de esta tesis se realizó una revisión bibliográfica que se detalla en el capítulo 1. En esta revisión se abordan temas como : los distintos procesos que se usan actualmente para recuperar azufre a partir del H₂S así como algunos datos generales con respecto a la catálisis y su importancia en la industria.

Dentro del capítulo 2 se describe en detalle la técnica experimental usada, que consiste básicamente en :

A) Preparación e impregnación del soporte por el método de impregnación incipiente.

- B) Caracterización de los catalizadores de Fe_2O_3 por EAA, Area superficial, Volumen y tamaño de poro.
- C) Prueba de actividad catalítica para la reacción H_2S a azufre elemental.
- D) Discusión de los resultados obtenidos así como las conclusiones.

INTRODUCCION.

Entre uno de los problemas que afectan seriamente a nuestro país está la contaminación ambiental que proviene de diferentes factores, entre los cuales se encuentran los procesos de refinación; mediante dichos procesos se emiten a la atmósfera cualquier cantidad de residuos (gases de cola) que contiene contaminantes tales como el azufre (H_2S , COS , CS_2 , etc), Para evitar que dichas emisiones causen daño al entorno ecológico, en México se utiliza el Proceso Claus, que recupera eficientemente hasta el 96 % de azufre a partir del H_2S . Sin embargo, hoy día este proceso es insuficiente porque el 4 % de H_2S que no es recuperado como azufre elemental implica que 2000 ton / año de este gas son liberadas a la atmósfera.

Con este propósito han sido ideados una serie de tratamientos dirigidos hacia la transformación total del H_2S .

La recuperación de azufre a partir del H_2S se realiza desde finales del siglo anterior: y para tal fin se han usado todo tipo de catalizadores, desde la bauxita hasta el óxido de vanadio y otros.

Sin embargo, existen algunos procesos que han sido diseñados para dar una solución de este problema tales como los procesos SCOT y BSR Selectox

que dan buenos resultados pero tienen la limitante de ser costosos y además su instalación es complicada.

Por otro lado, se han propuesto otros catalizadores con fases activas muy variadas tales como óxido de magnesio, óxido de zirconio, óxido de cromo, etc.

Por lo tanto el propósito de esta tesis es desarrollar un catalizador que por un lado cumpla con los requerimientos de recuperación de azufre actual (mayor a 97 %), que no necesite de instalaciones costosas ni complicadas pudiéndose implantar en las plantas recuperadoras de azufre ya existentes en el país; y que además se obtenga de materiales que se encuentren fácilmente en el mercado.

1. GENERALIDADES

Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles. En la práctica industrial, un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado; como es el caso de el presente trabajo. Entonces para nuestros objetivos un catalizador será simplemente una sustancia que acelera u orienta una reacción química.

La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera se proporciona un camino nuevo a la reacción compuesto por una serie de reacciones elementales. Esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja, sin embargo, la suma de energías de activación de los pasos elementales de la reacción catalítica es inferior a la energía de activación que se requiere para efectuar la reacción no catalizada.

Para el caso de la catálisis homogénea (el catalizador es un cuerpo disuelto en la fase reaccionante) es relativamente más fácil definir los productos intermediarios en sus mecanismos que los complejos superficiales que intervienen en la catálisis heterogénea donde el catalizador forma una fase distinta, generalmente sólida, y la reacción se lleva a cabo en la superficie de contacto.

La actividad de un catalizador es relativamente fácil de medir por medio de una reacción dada que en su ausencia no se verifica o de hacerlo, es con una rapidez inferior.

La actividad de un catalizador puede definirse como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura), referida a algún parámetro característico del catalizador (masa, área, sitio activo, etc.). Se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.

La selectividad de un catalizador interviene cuando el sistema a transformar puede evolucionar, bajo las condiciones de operación, en muchas direcciones termodinámicamente posibles. El catalizador favorece fuertemente una de estas reacciones, la selección del mismo permite orientar a voluntad la transformación.

Para ilustrar esta propiedad tomamos un ejemplo sencillo [20].

El alcohol etílico puede deshidratarse o deshidrogenarse a 400°C y presión atmosférica.



La primera reacción es catalizada por la alúmina y la segunda por el cobre; puede notarse que para la reacción 1 da etileno y agua con un rendimiento casi unitario, mientras que en presencia de cobre produce el aldehído correspondiente e hidrógeno.

En general puede afirmarse que la selección adecuada de la especie activa de un catalizador constituye el fundamento de un diseño correcto del mismo. Tanto la actividad, como la selectividad y en parte la vida del catalizador, dependerán en forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada.

Por ese motivo, los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen. En general se distinguen dos grandes grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres. Esta clasificación identifica a los componentes del primer grupo con metales y semiconductores que, en general, dan lugar durante el proceso catalítico a la formación de especies de tipo radical. Los aisladores, integrados en el segundo grupo, originan especies de tipo iónico. Esta ordenación, simple y de carácter fundamental, es el origen de la que, de forma más explícita, se muestra en la tabla 1. El término catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes. A este tipo de proceso se le suele denominar catálisis por contacto.

En efecto, el fenómeno de catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el "contacto-reacción química" y el paso de productos a la fase gaseosa. La etapa más lenta impone su rapidez al conjunto reaccionante.

Para que un estudio sea válido desde el punto de vista cinético-químico, es necesario conjuntar las condiciones necesarias para que el paso de "contacto-reacción" sea el más lento.

La "masa de contacto", como se le ha llamado al cuerpo o sistema de cuerpos que catalizan una reacción, está formado por diversas entidades que cumplen una función específica.

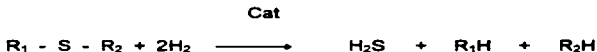
TABLA 1. Clasificación de catalizadores heterogéneos.

| Tipos de fase activa | Procesos | Ejemplos |
|-------------------------|---------------------------|---|
| Metales | Hidrogenación | Ni, Pd, Pt, Ag |
| | Deshidrogenación | |
| | Combustión total | |
| | Metanación | |
| | Oxidación | |
| Oxidos metálicos | (Oxidación) | Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ |
| semiconductores | Deshidrogenación | |
| | Hidrodealquilación | |
| | Desproporción de olefinas | |
| | Polimerización | |
| | (Hidrogenación) | |
| Sales metálicas | Hidrodesulfuración | SCo, SNI, Cl ₂ Cu |
| | Oxicloración | |
| Oxidos metálicos | | Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, SiO ₂ |
| aisladores | Isomerización | Al ₂ O ₃ |
| (Ácidos y bases) | Deshidratación | |
| | Desintegración catalítica | |
| | Isomerización | |
| | Alquilación | |
| | Hidratación | |
| Bifuncionales | Reformación | Pt /Al ₂ O ₃ |

Para ilustrar este punto se ha tomado como ejemplo un catalizador utilizado en la reacción de hidrodesulfuración aplicada a escala industrial en la refinación del petróleo. Además, este mismo ejemplo nos sirve para introducir algunos conceptos que son necesarios [21].

| Oxido | % Peso |
|--------------------------------|--------|
| MoO ₃ | 13.5 |
| CoO | 2.8 |
| NiO | 0.03 |
| Al ₂ O ₃ | 80.9 |
| SiO ₂ | 2.8 |

En este caso, el MoO₃ es la especie activa, es decir, la que activa el átomo de azufre contenido en diversas estructuras moleculares para hacerlo reaccionar con hidrógeno; en forma general la reacción que se verifica es la siguiente :



Los óxidos de cobalto y níquel cumplen la función de promotores de la actividad hidrodesulfurante de la especie activa. Como se observa, la reacción de hidrodesulfuración comprende las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis; es decir, la saturación de hidrocarburos y la hidrogenación del azufre. El cobalto y el níquel contribuyen en la formación de los sitios adecuados para efectuar ambas reacciones.

La alúmina (Al_2O_3) es empleada como soporte. Los soportes de los catalizadores fueron empleados originalmente para dispersar el material químicamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a portar el catalizador. La mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y por lo tanto alargan su vida útil.

Algunos soportes no son inertes, aunque aparentemente son sólo soportes, en realidad forman parte vital del catalizador. En nuestro ejemplo, el catalizador en cuestión puede parecer : Mo, Co y Ni soportados en alúmina; sin embargo, estos metales sobre otros soportes no tienen las características catalíticas que tienen sobre la alúmina.

Finalmente, el óxido de silicio (SiO_2) es agregado para reforzar la estabilidad de la alúmina, a este tipo de componentes se les denomina promotores texturales. La textura comprende todo el conjunto de características físicas de la superficie catalítica : área específica, volumen de poros, distribución de diámetro de poro, tamaño de partícula, etc., estos términos se explican con más detalle un poco más adelante en este mismo capítulo.

Hay un factor de gran importancia dentro de la catálisis que conviene mencionar aquí, es lo que se conoce como desactivación de los catalizadores.

La pérdida de actividad de un catalizador con respecto al tiempo se denomina desactivación. Este proceso puede ser rápido o muy lento, puede ser selectivo o no, reversible o irreversible. Cuando es reversible el catalizador puede reactivarse mediante una regeneración; en el caso contrario, debe reemplazarse.

La sustancia que provoca la pérdida de actividad es llamada comúnmente "veneno".

1.1 ANTECEDENTES HISTORICOS

El gran reto en el estudio de la catálisis consiste en que solamente unas pocas variables están disponibles para controlar una reacción química (para realizar la clase de cambio químico que se desea). Las variables básicas son solamente tres: temperatura, concentración y tiempo de contacto con el catalizador. Otros factores como fotoexcitación y bombardeo de radiación, pueden ser útiles, pero son de aplicabilidad limitada para el procesamiento a gran escala [1].

Generalmente, si se encuentra un catalizador excelente para una reacción determinada, los ingenieros trataran de encontrar la manera de incorporarlo en un proceso. Sin embargo, últimamente ha habido gran interés en optimizar la combinación del catalizador y el proceso en que será usado; muchos catalizadores buenos en el laboratorio son difíciles de aplicar en la práctica. Un excelente catalizador de laboratorio puede no fluidizar bien o puede envenenarse fácilmente por corrientes de alimentación industrial en un proceso real [2].

La conversión de SO_2 a SO_3 sobre un catalizador de platino soportado, fue el primer proceso catalítico heterogéneo empleado en gran escala; el catalizador de platino en el lecho convertidor se halló que era altamente susceptible a venenos, tales como el arsénico; por lo que fue necesario incorporar óxido de vanadio con el fin de evitar dicho envenenamiento. El desarrollo de estos

catalizadores dio lugar a su uso en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos e inorgánicos como el SO₂. Hoy en día estos catalizadores son usados para la manufactura en gran escala de anhídrido ftálico y maléico.

En la tabla 1.1 se dan algunos ejemplos de reacciones que se efectúan a nivel industrial por vía catalítica, así como el catalizador empleado en cada una de ellas.

TABLA 1.1 Selección de algunas reacciones efectuadas por vía catalítica.

| REACCION | CATALIZADOR |
|---|--|
| $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$ | Pt, V ₂ O ₅ |
| $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$ | Fe/Al ₂ O ₃ /K ₂ O |
| $2\text{NH}_3 + 5/2 \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ | |
| Cracking catalítico | SiO ₂ -Al ₂ O ₃ tamices moleculares |
| Reformación catalítica | Pt/Al ₂ O ₃ |
| Polimerización estereoespecífica | TiCl ₃ /Al(R) ₃ |
| $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2 = \text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$ | Fosfomolibdato de bismuto, Sb/U |
| $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$ | |

La fijación de nitrógeno fue un problema de interés central para los químicos antes de la primera guerra mundial. El nombre asociado frecuentemente con el éxito de la síntesis de amoníaco a partir de nitrógeno y del hidrógeno es el Proceso Haber, tomando el nombre de su descubridor; pero el catalizador industrial fue desarrollado por Mittasch, quien con la típica tenacidad germánica examinó cerca de 20 000 composiciones catalíticas en la búsqueda del material óptimo. El catalizador resultante, que es hierro esencialmente, con pequeñas cantidades de alúmina y óxido de potasio es todavía con pocas modificaciones el catalizador usado en convertidores de amoníaco industrial. Como resultado de la búsqueda tan detallada de este catalizador, salió a la luz el concepto de "promotor", que es una sustancia que se añade en pequeñas cantidades al ingrediente activo del catalizador para ayudar a prevenir, en este caso particular, el crecimiento del grano del ingrediente principal del catalizador y desde luego la pérdida en área superficial y actividad. Los promotores de textura se usan extensamente, como por ejemplo la incorporación de óxido de cromo al zinc, en el catalizador industrial común para la síntesis de alcohol metílico, que se lleva a cabo con altas presiones.

Otra aplicación de este tipo de catalizadores está en la obtención del ácido nítrico a partir de una mezcla de aire y vapor de amoníaco que se pasa sobre múltiples capas de gasa de platino, la cual convierte el amoníaco en óxido nítrico.

El éxito de este proceso, llevó también a desarrollar un método industrial de síntesis de ácido cianhídrico usando esencialmente el mismo catalizador y el

mismo método de contacto, pero con la adición de metano a la muestra de amoníaco y aire.

El primer uso significativo de catalizadores sólidos en la industria petrolera, fue el de la arcilla tratada por ácido, y después el de alúmina-silica sintética en el cracking de los compuestos del petróleo, y así aumentar la producción, lo mismo que el número de octanos de la gasolina. Estos sólidos son de carácter ácido y el intenso esfuerzo por entender el mecanismo de la catálisis ácida se debe en gran parte, al desarrollo industrial de estos catalizadores.

La catálisis causada por ácidos líquidos minerales, dio lugar a muchos trabajos en la química del ion carbonilo y en la aplicación de catalizadores ácidos en otras reacciones de hidrocarburos tales como el hidrocracking y la isomerización.

La reformación catalítica usando un catalizador de platino soportado sobre una alúmina acidificada, produce un mejoramiento en el número de octanos de la gasolina y se utiliza para obtener la mayoría de las sustancias química aromáticas usadas en operaciones petroquímicas, en la manufactura de copolímeros y fibras sintéticas. Este fue el primer catalizador de función dual usado industrialmente; ya que los sitios ácidos y los sitios de platino de este catalizador, se requieren para lograr la reacción completa deseada.

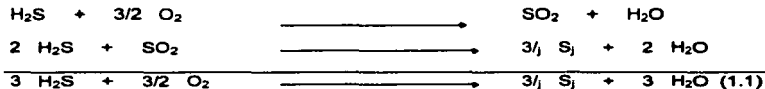
Otro ejemplo de reacciones combinadas para lograr el producto deseado en un solo paso es la fabricación de acrilonitrilo, a partir de propileno, aire y amoníaco. La acroleína puede ser formada por la oxidación catalítica parcial de propileno con aire, pero con la adición de amoníaco a la mezcla, se forma una

sustancia más útil llamada acrilonitrilo, el cual es usado extensamente en la fabricación de Nylon.

En estos procesos se usó fosfomolibdato de bismuto que fue el primer catalizador heteropoliaácido usado industrialmente; mismo que ha sido reemplazado por uno basado en uranio y antimonio, siendo el primer uso industrial del uranio como catalizador [3].

La reducción de SO_2 a azufre elemental se ha venido efectuando desde hace muchos años, recibiendo considerable interés en la década de los años 30s, dada la importancia, por un lado de limitar la emisión de gases contaminantes a la atmósfera y por otro de obtener el azufre que representa una materia prima útil; misma que puede ser almacenada fácilmente con muy poca degradación ambiental; [REF 4] lo que nos lleva a un proceso específico conocido con el nombre comercial de Proceso Claus[5-6].

La manera más común para la recuperación del elemento de azufre a partir de gases de refinería ha sido efectuada mediante la utilización del Proceso Claus modificado, el cual se basa en las reacciones siguientes:



El proceso original de Claus fue desarrollado en 1890 e involucraba la oxidación en fase gaseosa del ácido sulfhídrico con aire sobre un catalizador de bauxita o de hierro, en un solo reactor, de acuerdo a la siguiente reacción :



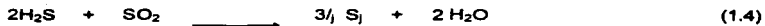
El primer paso significativo hacia su mejora fue hecho en 1937 por I.G. Farbenindustrie. En vez de quemar el H_2S sobre el catalizador, un tercio se quemaba por completo hasta dióxido de azufre, en la cámara de combustión de una caldera, con lo que se lograba un mayor porcentaje de conversión, lo cual implicaba mayor recuperación.

Posteriormente, Gamson y Elkins contribuyeron con valiosa información como: termodinámica de la formación de azufre, procesos de cálculo del equilibrio y datos del rendimiento de la oxidación de H_2S y COS .

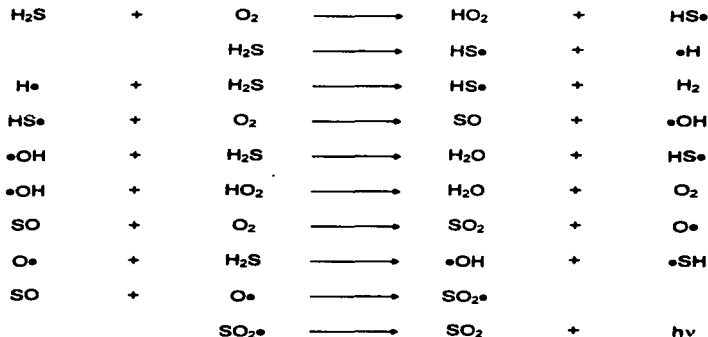
Actualmente, la tecnología de la generación de azufre se resume en general en unidades modulares que contienen un horno donde se produce el azufre de forma no catalítica a partir de la combustión de H_2S y aire, el horno está seguido de una combinación de reactores catalíticos y condensadores para recuperar ese azufre [7].

El proceso Claus se basa, como se ha mencionado, en la combustión de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones cuidadosamente controladas, para lograr una relación molar de $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ 2 a 1 en los productos de combustión y luego hacerlos reaccionar en lo que se conoce como reactor térmico, donde se logra un 50 a 70 % de la conversión total de la planta. Las principales reacciones que ocurren en el proceso de combustión a una temperatura de 980-1200°C son las siguientes:





donde la "j" representa las formas moleculares posibles del vapor de azufre. Existen sin embargo, en esta región de alta temperatura, muchas otras reacciones que se realizan por un mecanismo de radicales libres, de las cuales son ejemplo las siguientes reacciones [8].



Los gases calientes producto de la reacción se enfrían primero en la caldera generadora de vapor, y posteriormente aún más en el primer condensador, donde se separa el azufre producido en el horno.

Después se da un recalentamiento a los gases y éstos entran al primer reactor o convertidor catalítico donde se forma más azufre. Este se separa inmediatamente en el segundo condensador. Los gases pueden volverse a calentar y alimentarse a un segundo reactor, donde se producirá aún más azufre. Dependiendo de la concentración de H_2S en la alimentación, se utilizarán una o más etapas catalíticas y se escogerá el catalizador adecuado para cada etapa; logrando eficiencias cercanas al 96 %. Así la reacción principal que se favorece es la 1.4 donde participan el H_2S y SO_2 para producir azufre.

La necesidad creciente de obtener una conversión lo más alta posible de gases ácidos a azufre, debido a la normatividad ambiental relacionada con las emisiones contaminantes ha incrementado la investigación para obtener catalizadores más activos, tales como alúmina pura y activada, y más sofisticados para tales necesidades industriales.

Hasta este punto hemos analizado el proceso Claus para la recuperación de azufre; sin embargo, hoy en día, este proceso no cumple con las necesidades de recuperación requeridas como se describe a continuación.

El ácido sulfhídrico, desprendido, en los procesos de desulfurización de refinерías de aceite y plantas de gas natural, se convierte en azufre elemental por el proceso Claus. Pero debido a las limitaciones termodinámicas, de un 3 a un 5 % del H_2S alimentado no se convierte en azufre, y este H_2S restante se emite a la atmósfera causando severos problemas de contaminación por lo cual es necesario dar un tratamiento a los gases excedentes del proceso Claus (llamados gases de cola) para hacer más atractivo el procedimiento [9-12]. En dicho proceso, el H_2S

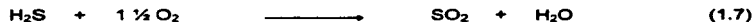
no reaccionado se convierte a azufre elemental por medio de oxidación catalítica selectiva.



donde $n = 6-8$.

A fin de proveer una alta selectividad en la conversión del azufre, se deben suprimir las reacciones principales que conducen a la formación de SO_2 .

La producción de SO_2 por oxidación puede ocurrir ya sea consecutivamente por las reacciones (1.6) y (1.7) o por una ruta paralela a la reacción (1.7):



Además de estas reacciones la hidrólisis del azufre (inversa del proceso Claus) también puede llevarse a cabo y producir SO_2 :



Ahora bien, debido a que el gas de cola del proceso Claus contiene grandes concentraciones de vapor de agua (arriba del 30%), del proceso pueden resultar concentraciones apreciables de SO_2 como se observa en la ecuación (4) [13-15].

Se han empleado catalizadores de oxidación selectiva de todos tipos, algunos con buen resultado, otros no han mostrado la ejecución necesaria y varios

que ofrecen buen funcionamiento pero son caros o requieren de instalaciones complicadas.

Algunos autores han propuesto el uso de un catalizador de oxido de hierro/oxido de cromo utilizando como soporte α -alúmina de área superficial baja [16]. Este catalizador aunque exhibe buen funcionamiento tiene como inconveniente el uso del cromo, debido a que puede formar óxidos que son corrosivos y a la vez contaminantes.

El autor R.J.A.M. Terorde, et.al [17] propone el uso no solo de oxido de hierro, sino también de otros óxidos metálicos tales como: óxido de titanio, zirconia, magnesita; al tiempo que sugiere el uso de soportes de altas superficies específicas : θ -alúmina y sílica.

Por otro lado hay una serie de procesos que han mostrado buenos resultados para resolver el problema en cuestión y esto es evitar la emisión del H_2S a la atmósfera; algunos son:

El proceso SCOT que es uno de los mas conocidos y efectivos para el tratamiento de los gases de coque [23]. En este proceso el gas de coque es pasado junto con H_2 sobre un catalizador de Cobalto/Molibdeno soportado en $\alpha-Al_2O_3$; por este método el SO_2 presente se reduce catalíticamente. La cantidad total de H_2S es separada posteriormente por absorción líquida. Una desventaja del Proceso SCOT es que necesita un equipo muy sofisticado y junto con esto también requiere un gran consumo de energía.

Otra posibilidad para convertir el H_2S en azufre elemental es por el proceso conocido como proceso BSR Selectox [24]. En dicho proceso, el gas que contiene el H_2S se mezcla con oxígeno y pasa sobre un catalizador de óxido de vanadio. Sin embargo, este proceso es también costoso por el pretratamiento que requiere el gas de cola.

Hay otro proceso el cual se describe detalladamente en la literatura [25], de acuerdo con la publicación, el gas con H_2S se pasa a través de un catalizador a base de óxido de aluminio sobre bauxita. Por este método además de tener las mismas desventajas de los mencionados anteriormente presenta el inconveniente de que su efectividad es insuficiente.

Por lo tanto entre los objetivos del presente trabajo está el de obtener un catalizador cuya fabricación no sea costosa, que los materiales necesarios se puedan obtener fácilmente y que pueda adaptarse a las plantas de Proceso Claus ya existentes en México.

Por todo lo anterior, nuestro interés fue obtener una fase activa así como un soporte de tipo industrial accesible y económico que diera buenos resultados tanto de actividad como de selectividad catalítica.

De los anteriores, el óxido de hierro soportado en sílica mostró ser el más activo pero, no como lo exige la demanda actual. Para poder superar el problema que tiene que ver con obtener selectividades más altas y junto con ello porcentajes de recuperación de azufre mayores se han probado soportes adicionales como son : $\gamma-Al_2O_3$ y ZnO [18] los cuales se han impregnado utilizando la técnica de impregnación incipiente, que a diferencia de otras técnicas que se han venido

usando [19] tiene la ventaja de requerir condiciones químicas normales y de operación simples.

Finalmente como precursores de la fase activa antes mencionada se utilizaron los siguientes: citrato de hierro (III), gluconato de hierro (III), cloruro de hierro (III), nitrato de hierro (III) y sulfato de hierro (III).

1.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION EMPLEADAS.

La finalidad principal de la caracterización consiste en correlacionar el comportamiento del catalizador con sus propiedades fisicoquímicas y con esto, predecir su comportamiento catalítico en el proceso en el que va a ser empleado.

En este trabajo la determinación de la propiedades de los materiales sintetizados no fueron extensas, solo se utilizaron las más importantes [27]. Además de la absorción atómica también se determinaron: área superficial, volumen y tamaño de poro y se presentan en la tabla 4.

Las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores son de gran importancia desde el punto de vista de su preparación, así como de su aplicación en procesos catalíticos; hoy en día el empleo de catalizadores en la industria química es de gran importancia; de ahí la necesidad de caracterizarlos, y al hacerlo obtener una optimización del proceso de fabricación.

La determinación de la textura porosa es indispensable en el estudio de la difusión gaseosa al interior del sólido; el factor de eficiencia del catalizador así como su selectividad son fuertemente afectadas por la porosidad de un catalizador sólido.

En la tabla siguiente se presentan algunas de las más importantes en uso para la caracterización de las propiedades de los catalizadores.

TABLA 2. Propiedades características de los catalizadores industriales y métodos para su determinación (Tomado de Baiker A.). [34].

| PROPIEDAD DEL CATALIZADOR | METODO DE MEDICION |
|--|---|
| Area total | Fisisorción de nitrógeno (Método BET) |
| Area metálica | Quimisorción selectiva de gases |
| Tamaño de partícula y Dispersión | Difracción de rayos X; microscopía electrónica |
| Grupos funcionales | Quimisorción selectiva, espectroscopía infrarroja. |
| Distribución de diámetro y volumen de poro | Fisisorción de Nitrógeno; Porosimetría de mercurio |
| Resistencia metálica | Prueba de presión y abrasión |
| Identificación de fases | Difracción de rayos X |
| Tipo de especies quimisorbidas y su interacción con la superficie del catalizador (Acidez o Basicidad) | Termodesorción programada de NH ₃ Espectroscopía Infrarroja |
| Composición química global | Espectroscopía de absorción atómica |

1.2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA [28].

Cuando un haz de luz con una determinada longitud de onda incide sobre un átomo en estado basal, este puede absorber dicha radiación y resultar excitado, esta acción es el fundamento de la absorción atómica.

La aplicación de fuentes de radiación particulares y de longitud de onda cuidadosamente seleccionadas, permite ser utilizado en el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos químicos específicos, que se encuentran en presencia de otros. Una determinación rápida y precisa de muchos elementos metálicos se obtiene por esta técnica en una muestra.

El mecanismo de la absorción atómica se explica de la siguiente manera:

Si un haz de luz de determinada longitud de onda con una intensidad I_0 , es dirigida hacia una flama que contiene un campo de átomos de la muestra a analizar, la intensidad de la luz I_0 decrece proporcionalmente en la relación con la cantidad de energía absorbida por los átomos presentes. Si posteriormente el haz de luz restante es dirigido hacia el detector, este procederá automáticamente a medir la intensidad de luz reducida (I), esto permite medir la concentración del elemento por determinar de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$T = I/I_0; \quad \%T = (I/I_0)(100); \quad A = 100 - \%T$$

donde :

I_0 = Intensidad inicial.

I = Intensidad reducida

T = Transmitancia

A = Absorbancia

de aquí, la absorbancia se define como:

$$A = \log (I/I_0)$$

y haciendo uso de la ecuación de Beer se calcula la concentración por medio de la siguiente relación lineal:

$$A = a b c$$

donde :

a = Coeficiente de absorción el cual es característico para cada elemento.

b = Distancia que atraviesa el haz de luz en la solución.

c = Concentración de la especie absorbida en la celda de absorción.

1.2.2 FISISORCION DE NITROGENO

Dentro de las características de mayor importancia en los catalizadores sólidos se encuentran la textura, la superficie específica, el volumen y distribución de diámetro de poros.

La adsorción física de nitrógeno se usa para de medir dichas propiedades y es un método basado en la propiedad que tienen las moléculas de un gas de ser sorbidas por una superficie sólida.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de estas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción, y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller [29], conocido como método BET, entre otros.

La penetración de los poros del sólido por un líquido a temperatura ambiente, es la técnica alterna más utilizada, fuera del método BET.

METODO BET

Lo que se denomina "método" BET, no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por los autores antes mencionados. Los verdaderos y distintos métodos son los resultantes de las diversas técnicas experimentales que se utilizan para obtener isotermas de adsorción [27].

Dichas técnicas experimentales así como su interpretación, están basadas en la propiedad que tienen las moléculas de un gas de ser adsorbidas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido. Este fenómeno universal y espontaneo ha recibido el nombre de adsorción.

La variada intensidad con la que se adhieren a la superficie las moléculas adsorbidas, ha originado que se clasifique al fenómeno adsorptivo en adsorción física y en adsorción química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida; esta fuerza, debido a su debilidad, permite eliminar la capa fisisorbida por simple calentamiento y vacío.

Sin embargo, en la adsorción química la fuerza de interacción es más intensa y localizada, pudiéndose comparar a un enlace químico en el que solo intervienen algunas moléculas del sólido.

Las moléculas adsorbidas químicamente no puede eliminarse tan solo por vacío y calentamiento, sino que el sólido tiene que ser sometido a altas temperaturas y aún este procedimiento puede ser insuficiente. La teoría de las isotermas de BET se aplica al caso de adsorción física.

Como se dijo anteriormente, el punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre el sólido, en condiciones de equilibrio termodinámico habrá un número N_s de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido. el número de moléculas N_s se puede convertir a un volumen

adsorbido V_a a condiciones normales de temperatura y presión mediante la ley de gases ideales :

$$P V_a = N_a R T$$

donde P y T corresponden a la temperatura ambiente y la presión atmosférica estandar, respectivamente. Manteniendo fija la temperatura T es posible variar la presión del equilibrio P y para cada valor específico de la presión se tendrá un nuevo valor de V_a . A la gráfica de V_a contra P se le llama isoterma de adsorción.

Existen diversas formas para presentar una isoterma de adsorción, una de las más comunes consiste en graficar V_a / M contra P/P_s , donde P_s es la presión de saturación del gas en presencia de la muestra. El cociente P/P_s se conoce como presión relativa del gas.

Es posible entender [30] la forma de las isotermas de manera cualitativa, en base a principios físicos y a modelos del proceso adsorptivo. Como anteriormente se mencionó, la interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma, se realiza generalmente a través del ya citado método BET [29], en el cual se supone que la adsorción es física de muchas capas (multicapas) y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores; basándose en estas condiciones se obtiene, a través de una derivación cinética o estadística, la ecuación para la isoterma de BET, la cual se detalla así :

$$\frac{P / P_s}{V_a (1 - P / P_s)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_s} \quad (2)$$

en donde V_s es el volumen de gas adsorbido (adsorbato) a la presión P en condiciones STP; V_m es el volumen a STP que se necesita de un gas para cubrir la superficie (adsorbente) con una monocapa completa; c es una constante que depende de la temperatura, y P_s es la presión de saturación del adsorbato.

En la ecuación 2 hay tres constantes (P_s , C y V_m), una de ellas, P_s , es característica del adsorbato y existen tablas de donde pueden obtenerse su valor; las dos restantes se calculan a través de los datos experimentales V_s y P , y graficando $(P / P_s) / V_s (1 - P/P_s)$ contra (P / P_s) , a las rectas resultantes se les calcula la pendiente y la ordenada al origen (Intersección). Estas últimas se identifican de la ecuación 2 como :

$$\text{Intersección} = 1 / V_m C \quad \text{y} \quad (3)$$

$$\text{Pendiente} = C - 1 / V_m C \quad (3a)$$

De estas dos ecuaciones es posible evaluar las dos constantes C y V_m , en particular el volumen de una monocapa, está dado por :

$$V_m = \frac{1}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}}$$

El valor de V_m así obtenido puede usarse para calcular el área específica de un sólido.

Para tener el valor V_m son necesarios los datos experimentales V_a y P , que son los datos que se obtienen en una medición.

1.2.3 SUPERFICIE ESPECIFICA.

El área que posee una interfase en cierta muestra (sólido catalítico), medida por gramo de dicha muestra, se conoce como superficie específica, y se expresa generalmente en m^2/g .

Otra definición más sencilla podría ser que es el área que presenta un absorbente (sólido) factible de ser ocupada por un adsorbato. Cuando esta superficie se da entre la masa de un catalizador se denomina área específica [31].

Tomando en cuenta la importancia de su uso, a menudo se prefiere utilizar una definición operacional aplicada al caso de la superficie específica de un sólido. Esta definición es como sigue :

"Mediante una isoterma de adsorción, se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir la superficie del sólido en estudio con una monocapa. Esta se determina de la formación de la inflexión en la curva que representa la isoterma de adsorción, obteniéndose de esta manera un número N de moléculas de gas adsorbidas que completan la monocapa" [27].

Por otra parte, se obtiene el área que ocupa la molécula del gas empleado, la cual se determina a partir de la densidad, o bien, recientemente, mediante métodos de Leed.

Para el caso del nitrógeno, el área promedio utiliza en la mayoría de los laboratorios es $\alpha_0 = 1.62 \text{ nm}^2/\text{molécula}$.

De esta forma, si se utilizan M gramos de muestra para medir la isoterma de adsorción, el área A que se obtiene es :

$$A = \frac{N\alpha}{M} \alpha_0 \quad (10^{-18} \text{ m}^2/\text{g})$$

donde :

$N\alpha$ = Número de moléculas adsorbidas.

α_0 = Área transversal molecular en nm^2 .

M = Masa de la muestra en gramos.

El área A que se obtiene de esta manera, depende del gas utilizado como adsorbato, y por esta razón existe una tendencia a usar nitrógeno como gas de referencia, expresado todos los resultados en relación con este gas.

1.2.4 VOLUMEN TOTAL DE PORO.

Es el volumen total vacío del sólido por unidad de masa. Parte de este puede estar completamente rodeado por el sólido y ser inaccesible para una reacción catalítica. En vista de ello, es frecuente que se use también una definición operacional, de esta manera el volumen específico total de poro es el espacio máximo de un líquido que mediante la aplicación de presión penetra dentro del sólido. En el caso de un polvo, esta definición incluye el volumen interfacial de las partículas de polvo. Las unidades de esta característica textural son cm^3/g . Algunas características pertinentes a este puede ser:

- Volumen efectivo de poro.

Este volumen, que representa efectivamente el espacio vacío producido por los poros dentro de cada partícula, es el volumen intersticial total entre las.. partículas, por unidad de masa.

El método de penetración de un líquido por presión, generalmente mercurio, es aplicable para determinar el volumen total de poros de diámetro mayor a un tamaño mínimo determinado por la presión máxima aplicada.

- Tamaño de poro.

La clasificación y nomenclatura de los tamaños de poro más aceptada es la siguiente [27]:

Macroporos : poros de diámetro mayor de 50 nm.

Mesoporos : poros de diámetro entre 4 y 50 nm.

Microporos: poros de diámetro menor que 4 nm.

1.2.5 DISTRIBUCION DE DIAMETRO DE PORO.

Se refiere al porcentaje que representan poros de distintos diámetros con respecto al volumen total. Esta distribución se obtiene de la curva de volumen penetrado contra la presión, aumentando progresivamente la presión del líquido.

Dicha información basada en un modelo de poros cilíndricos, permite determinar también el volumen intersticial y obtener el volumen efectivo de poro, a partir del volumen total de ellos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El conocimiento de la composición química de un catalizador resulta en ocasiones insuficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma de su preparación [22]; es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador, vendrán determinadas por el método que se haya seguido para su elaboración.

En efecto, el gran número de variables que intervienen en los métodos de preparación y la relación directa entre la mayoría de ellas y el posterior comportamiento del catalizador, provocan que generalmente, los procedimientos de elaboración sean bastante críticos y a veces muy complejos. Por esta causa, resulta extraordinariamente difícil establecer la sistemática de llevar al grado óptimo los métodos de preparación de catalizadores. La mayoría de los datos que existen sobre procedimientos detallados de fabricación están contenidos casi exclusivamente en la bibliografía de patentes; sin embargo, se conocen las técnicas generales de preparación [32], base de partida para el eventual desarrollo de determinado catalizador.

Hay básicamente dos tipos de catalizadores: los másicos y los soportados. Los másicos están exclusivamente constituidos por sustancias activas, aunque esto no quiere decir que tengan centros activos en cualquier punto de su masa. Algunos ejemplos de este tipo de catalizadores son : El Níquel de Raney , el Molibdato de Cobalto, las zeolitas, etc.

En los catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en principio se supone inerte. Ejemplos de estos catalizadores son : Pt/Al_2O_3 , Pd/carbón, etc.

Con respecto a los métodos de preparación de catalizadores hay básicamente dos sistemas:

- a) Precipitación o formación de geles.
- b) Impregnación de soportes, que es en el que se utiliza en este trabajo.

La precipitación generalmente se utiliza para la preparación de sales con actividad catalítica, como sulfuros, carbonatos y fosfatos.

Para el caso de la formación de geles, la sal de partida suele ser el nitrato del metal que se hace reaccionar con una solución básica (generalmente de amonio). el gel resultante se seca y después se trata a la temperatura necesaria para obtener el óxido correspondiente. Los factores que influyen más directamente en las características de la gel son el grado de homogenización y el pH de precipitación.

El método de impregnación es el procedimiento general para preparar los catalizadores soportados, puede distinguirse cinco etapas:

- a) Evacuación del soporte poroso. Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, pero esto se hace sin llegar a condiciones que alteren sus propiedades físico-químicas.

- b) El soporte tratado se pone en contacto con una solución de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Ahora, si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se dice que se trata de una

"impregnación incipiente". En el caso de que la cantidad de solución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, se elimina este exceso por evaporación o por decantación. La manera en la cual se retire el exceso de disolvente en caso de haberlo es de gran importancia, ya que ello da lugar a diferentes perfiles radiales de concentración de la fase activa en el soporte, y por consiguiente influye en el manera comportamiento catalítico.

c) Secado. Se lleva a cabo por sistemas convencionales.

d) Descomposición. En la mayoría de los casos la sal impregnada debe descomponerse para dar paso a la formación del óxido correspondiente.

e) Activación y estabilización. Se incluyen en esta etapa todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

2.1 EQUIPO EXPERIMENTAL Y CONDICIONES DE OPERACION

El material catalítico fue evaluado en un equipo de microreacción operado en régimen integral continuo, y trabajando bajo las siguientes condiciones de operación:

GHSV (Velocidad de entrada de los

| | |
|--|---------|
| reactivos) (h^{-1}) | 1500 |
| Relación $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ (mol) | 0.5 |
| Presión (Atm) | 1 |
| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 220-250 |
| Tiempo (hr) | 20 |
| Peso del catalizador (g) | 7.4 |

Cada evaluación se hizo con 7.4 g de muestra durante 20 hrs bajo las condiciones de operación ya mencionadas; el gas de alimentación tiene la siguiente composición :

| Componente | (l/hr) |
|------------------|--------|
| H ₂ S | 0.460 |
| H ₂ O | 4.800 |
| N ₂ | 9.187 |
| AIRE | 2.080 |

Espectroscopía de absorción atómica.

Para la utilización de ésta técnica de caracterización en nuestro caso particular se empleo un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo S-2380 equipado con una lámpara de cátodo hueco que contiene argón, y como gas de combustión se empleo una mezcla acetileno-aire; dicho equipo se calibra previamente con una solución de concentración conocida del mismo elemento a determinar.

Propiedades texturales de los materiales.

Para determinar las características texturales de los materiales preparados se utilizó un equipo Digistrorb modelo 2600, aplicando las técnicas ASTM-D3663 y ASTM-D4222. La absorción de nitrógeno se lleva a cabo a 77.3°K y los valores son proporcionados por un integrador acoplado al equipo.

2.2 Síntesis de los catalizadores

Por los datos de la literatura técnica se llegó a concluir que dentro de los materiales que se pueden emplear para la síntesis de catalizadores en el caso particular de los soportes los más utilizados son : SiO_2 , Al_2O_3 , MgO . Cada uno de estos soportes, al ser impregnados con diferentes óxidos metálicos del grupo VIII presentan actividad catalítica dirigida hacia la oxidación de los gases ácidos tales como el H_2S [26].

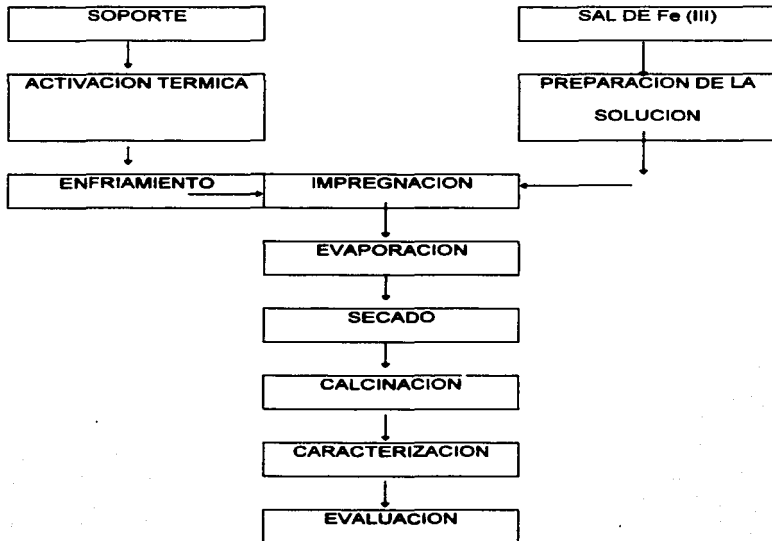
2.3 METODO DE PREPARACION

De los materiales investigados seleccionamos como fase activa Fe_2O_3 y como soporte el SiO_2 granular (Grace).

Todos los catalizadores se prepararon de acuerdo con el siguiente método: El soporte se activa térmicamente por 2 hrs a 120 C, se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se impregna con la solución de una sal de Fe (III) en diferentes concentraciones que van de 1 a 7 % en peso, el exceso de disolvente se evapora, y finalmente se calcina a una temperatura de 500 C por 4 hrs en atmósfera oxidante. Una vez hecho esto se procede a caracterizar cada muestra utilizando las técnicas de Espectroscopia de absorción atómica, Fisisorción de nitrógeno y propiedades texturales tales como superficie específica, volumen total de poro y distribución de diámetro de poro, para posteriormente evaluar su actividad catalítica (Ver esquema 1).

Es importante mencionar que en este trabajo solo se presentan las concentraciones que arrojaron resultados significativos y se muestran como promedio de tres preparaciones (Ver Tabla 4).

ESQUEMA 1. Diagrama de flujo de la preparacion de los catalisadores.



3.0 RESULTADOS

Se presentan los resultados del % de conversión del H_2S así como su % de selectividad y % de azufre recuperado en las tablas 6 a 8. Además se realizó la evaluación a un blanco con el propósito de demostrar que el efecto catalítico del soporte por si solo es infimo y que realmente la actividad catalítica se debe principalmente a la fase activa seleccionada (Ver Tabla 5).

Todas las preparaciones mostraron conversión para el proceso en cuestión bajo las condiciones de operación establecidas.

Los resultados obtenidos por espectroscopía de absorción atómica para los materiales sintetizados se presentan en la tabla 2 y se presentan como promedio de tres evaluaciones.

TABLA 2. ABSORCION ATOMICA

| CATALIZADOR | (%) W de Fe calculado | % W de Fe real |
|-------------|-----------------------|----------------|
| 1 | 1 | 0.97 |
| 2 | 3 | 2.19 |
| 3 | 5 | 2.16 |

Los resultados obtenidos del análisis textural de nuestros materiales se presentan en la tabla 3 como promedio de tres preparaciones por muestra.

TABLA 3. ANALISIS TEXTURAL

| CATALIZADOR | Area Superficial (m ² /g) | Volumen de Poro (cm ³ /g) | Tamaño de Poro (Å) |
|-------------|---|---|-----------------------|
| 1 | 584.3432 | 0.307615 | 21.0571 |
| 2 | 611.8521 | 0.333918 | 21.8300 |
| 3 | 628.2464 | 0.323209 | 20.5785 |
| BLANCO | 747.1010 | 0.392100 | 21.0369 |

TABLA 5. EVALUACION CATALITICA A UN BLANCO (Solo SiO₂)

| Tiempo (hr) | Corrida | % Conv H ₂ S | % Select | % Azufre rec |
|-------------|---------|-------------------------|----------|--------------|
| 0.5 | 1 | 12.5 | 90.90 | 13.33 |
| 1 | 2 | 37.5 | 90.90 | 35.55 |
| 2 | 3 | 34.6 | 91.80 | 33.33 |
| 4 | 4 | 29.0 | 94.11 | 28.90 |
| 6 | 5 | 30.7 | 96.30 | 31.11 |
| 8 | 6 | 29.0 | 96.07 | 24.44 |
| 10 | 7 | 29.0 | 94.11 | 28.90 |
| 12 | 8 | 34.1 | 93.33 | 33.33 |
| 14 | 9 | 31.2 | 89.09 | 24.44 |
| 16 | 10 | 30.1 | 92.45 | 29.44 |
| 18 | 11 | 31.8 | 94.64 | 31.66 |
| 20 | 12 | 31.8 | 87.50 | 24.44 |

Tabla 6. CATALIZADOR No 1. CONCENTRACION 1 % Fe₂O₃

| Tiempo (hr) | Corrida | % Conv H ₂ S | % Select | % Azufre rec |
|-------------|---------|-------------------------|----------|--------------|
| 0.5 | 1 | 25.90 | 93.02 | 25.88 |
| 1 | 2 | 35.54 | 93.22 | 34.70 |
| 2 | 3 | 53.61 | 95.50 | 52.35 |
| 4 | 4 | 69.88 | 95.69 | 67.65 |
| 6 | 5 | 58.43 | 95.88 | 57.05 |
| 8 | 6 | 65.66 | 96.33 | 64.12 |
| 10 | 7 | 57.83 | 95.83 | 56.47 |
| 12 | 8 | 47.59 | 93.67 | 45.88 |
| 14 | 9 | 68.07 | 95.57 | 65.88 |
| 16 | 10 | 56.02 | 95.70 | 54.70 |
| 18 | 11 | 62.05 | 97.90 | 61.18 |
| 20 | 12 | 59.04 | 94.90 | 57.06 |

RESULTADOS EXPERIMENTALES USANDO SiO₂ COMO SOPORTE

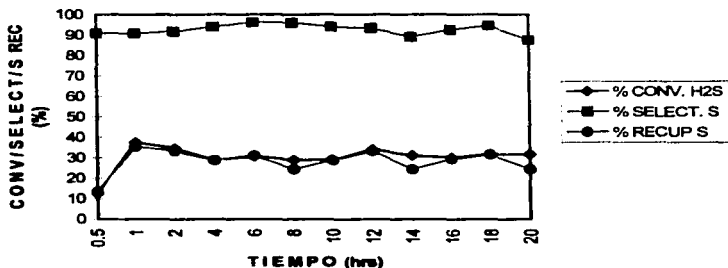
TABLA 7. CATALIZADOR No 2. CONCENTRACION 3 % Fe₂O₃

| Tiempo (hr) | Corrida | % Conv H ₂ S | % Select | % Azufre rec |
|-------------|---------|-------------------------|----------|--------------|
| 0.5 | 1 | 44.44 | 95.00 | 43.47 |
| 1 | 2 | 52.22 | 94.68 | 50.54 |
| 2 | 3 | 80.00 | 95.83 | 77.17 |
| 4 | 4 | 82.22 | 95.27 | 78.80 |
| 6 | 5 | 88.33 | 94.97 | 84.24 |
| 8 | 6 | 88.88 | 97.50 | 86.95 |
| 10 | 7 | 87.77 | 94.93 | 83.70 |
| 12 | 8 | 88.33 | 93.71 | 83.15 |
| 14 | 9 | 87.77 | 96.83 | 85.32 |
| 16 | 10 | 87.77 | 96.20 | 84.78 |
| 18 | 11 | 87.77 | 96.83 | 85.32 |
| 20 | 12 | 88.33 | 96.85 | 85.87 |

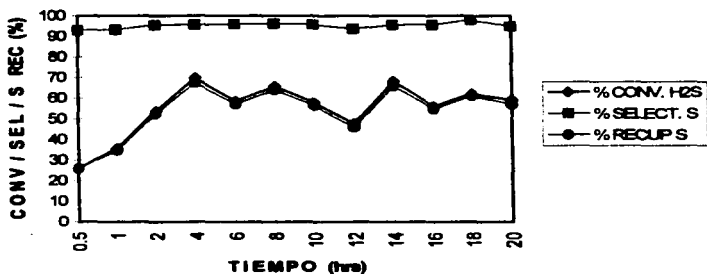
RESULTADOS EXPERIMENTALES USANDO SiO_2 COMO SOPORTE**TABLA 8. CATALIZADOR No 3. CONCENTRACION 5 % Fe_2O_3**

| Tiempo (hr) | Corrida | % Conv H_2S | % Select | % Azufre rec |
|-------------|---------|-----------------------------|----------|--------------|
| 0.5 | 1 | 67.98 | 96.69 | 66.48 |
| 1 | 2 | 80.34 | 97.90 | 79.12 |
| 2 | 3 | 84.27 | 99.33 | 84.06 |
| 4 | 4 | 82.02 | 95.89 | 79.12 |
| 6 | 5 | 83.15 | 96.62 | 80.77 |
| 8 | 6 | 80.89 | 98.61 | 80.22 |
| 10 | 7 | 73.03 | 96.92 | 71.43 |
| 12 | 8 | 85.95 | 98.69 | 85.16 |
| 14 | 9 | 85.95 | 98.04 | 84.61 |
| 16 | 10 | 85.95 | 98.04 | 84.61 |
| 18 | 11 | 74.92 | 97.74 | 73.63 |
| 20 | 12 | 81.46 | 97.93 | 80.22 |

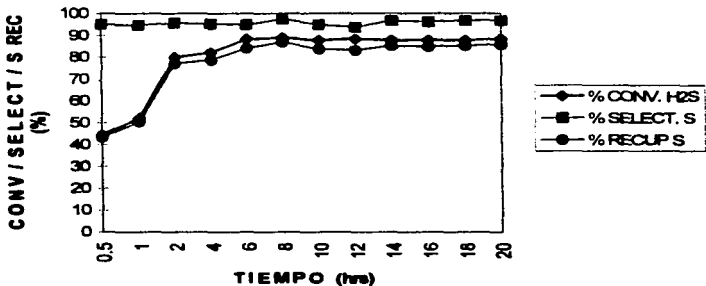
GRAFICA 1. RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL BLANCO



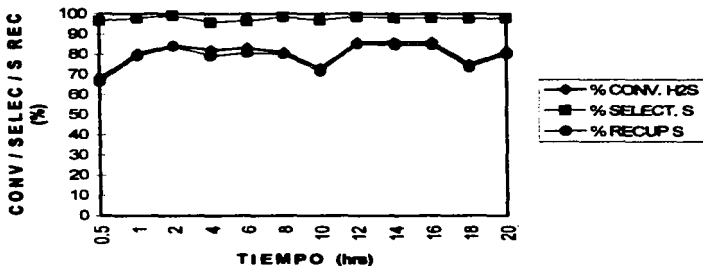
GRAFICA 2 RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL CATALIZADOR CON 1% DE Fe₂O₃



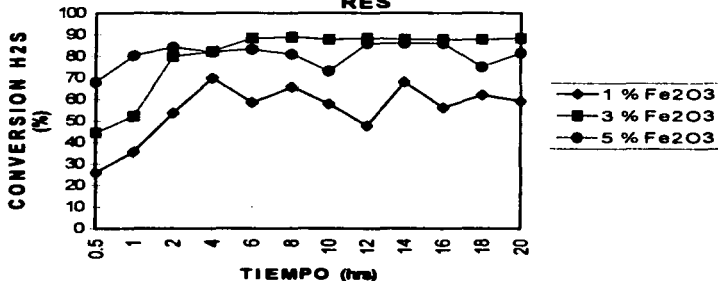
GRAFICA 3. RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL CATALIZADOR CON 3 % Fe₂O₃



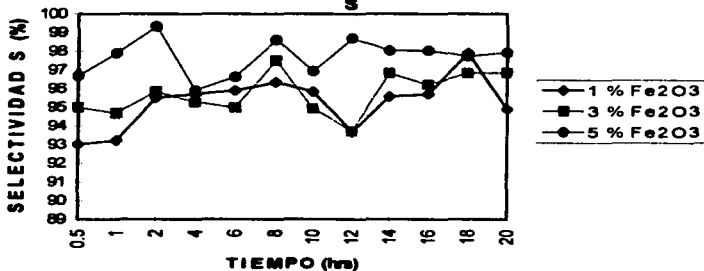
GRAFICA 4. RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL CATALIZADOR CON 5 % Fe₂O₃



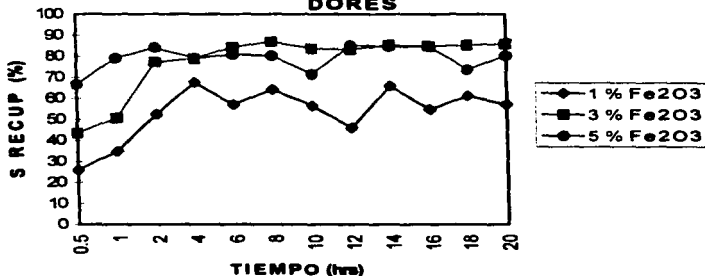
GRAFICA 5. COMPARACION EN EL % DE CONVERSION PARA LOS TRES CATALIZADORES



GRAFICA 6. COMPARACION EN EL % DE SELECTIVIDAD PARA LOS TRES CATALIZADORES



GRAFICA 7. COMPARACION EN EL % DE AZUFRE RECUPERADO PARA LOS TRES CATALIZADORES



3.2. DISCUSION DE RESULTADOS

FUNCIONAMIENTO DEL BLANCO

Puede apreciarse en la gráfica 1 que el soporte por si solo no tiene influencia en la recuperación de azufre. Se observa que el porcentaje de conversión tiene un máximo de 37.5 % en un tiempo de 1.0 h, y después de ese tiempo cae y se vuelve inestable. Para el caso del porcentaje de azufre recuperado el punto máximo se alcanza consecuentemente en el tiempo antes señalado y una vez pasando ese punto disminuye, aún cuando la selectividad es alta.

FUNCIONAMIENTO DEL CATALIZADOR 1

De acuerdo con la gráfica 2 este catalizador presenta una alta selectividad (97.90 %) en un tiempo de 18.0 h. Sin embargo, los puntos máximos de conversión y azufre recuperado aunque se alcanzan en un tiempo de 4.0 h son bajos (69.88 y 67.65 respectivamente).

FUNCIONAMIENTO DEL CATALIZADOR 2

Como se aprecia en la gráfica 3, la mayor conversión, selectividad y recuperación de azufre ocurre a las 8.0 h de iniciada la reacción manteniendo su estabilidad durante 20.0 h.

FUNCIONAMIENTO DEL CATALIZADOR 3

Puede verse en la gráfica 4 que este catalizador alcanza mayor selectividad (99.33 %) que los anteriores con 1 y 3 % de Fe_2O_3 en un tiempo de 2.0 h, con un porcentaje de conversión y azufre recuperado del orden de 85 %.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los análisis elementales realizados a todos los catalizadores preparados se tiene al Fe_2O_3 con una eficiencia de impregnación que va del 70 al 90 % como se puede ver en la tabla 4.

Los resultados de análisis texturales nos indican que tenemos catalizadores con una área superficial de alrededor de 600 m^2 , volumen de poro de $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro de poro de 21 \AA (Ver Tabla 3).

Los materiales que exhibieron resultados más relevantes son aquellos que tienen un porcentaje w de Fe_2O_3 de 1.0, 3.0 y 5.0 %.

El efecto catalítico del soporte (SiO_2) fué descartado dado que sus valores de conversión, selectividad y azufre recuperado son bajos comparados con los valores obtenidos para los soportes impregnados con la fase activa (Ver Tablas 5 a 8).

El catalizador No. 1 (1.0 % de Fe_2O_3) presentó una selectividad similar a la del blanco, sin embargo no se aprecia realmente el efecto de la fase activa debido a la baja la concentración de ésta.

Los catalizadores No. 2 y No. 3 dieron resultados similares de conversión, selectividad y azufre recuperado.

El catalizador No. 2 (3.0 % de Fe_2O_3) combina los valores más altos para conversión, selectividad y azufre recuperado así como estabilidad de los mismo,

sin embargo todavía no presenta el porcentaje de recuperación deseado por lo que se requiere trabajo adicional para lograr una mayor recuperación.

Como propuestas adicionales para nuevas investigaciones se sugiere abordar el tema por el desarrollo tecnológico que representa, así como por el lado de la docencia ya que es de gran interés para las nuevas generaciones el estudio de problemas reales que afectan de manera directa al país y al entorno ecológico.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Thomas, J; Thomas, N.J., *Introduction to the Principles of Catalysis.*, Academic Press; Londres, 1967.
- [2]. Miguel, J; Hernández Luna; et al; *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*; UNAM, 1983.
- [3]. Kirk, R. E. and Othmer, D.F. *Enciclopedia de Tecnología Química.* Ed UTEHA, México, 1961.
- [4]. Dean John A., *Lange Manual de Química.*, Mc Graw Hill, 13 av. De., Tomo II., México 1989.
- [5]. *Basic Design Specifications. Sulfur Recovery Unit Madero Refinery.* Dec. 1966.
- [6]. M.J. Pearson. *Developments in Claus Catalytic.* Hydrocarbon Processing. Feb. 1973.
- [7]. Palm J.W., *Sulfur Plant Design,* Hydrocarbon Processing., March, 1972, pp. 105.
- [8]. Chute A. E., *Tailor Sulfur plants to unusual conditions.*, Hydrocarbon Processing, April, 1977, pp. 119-124.
- [9]. P.H. Berben, A. Scholten, M.K. Titulaer, N. Brahma, W.J. van der Wal and J.W. Geus, in *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalyst Deactivation)*, 34,303-316, (1987).

- [10]. P.H. Berben and J.W. Geus, in Proceedings of the 9th international congress on catalysis, M.J. Philips and M. Ternan (Eds.), The chem. inst. of Canada , Ottawa, 284-291, (1988).
- [11]. C.N Satterfield, *Mass transfer in heterogeneous catalysis*, M.I.T Press, Cambridge, (1970).
- [12]. P.J. van den Brink, A. Scholten, A.J. van Dillen and J.W. Geus, in Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalyst Deactivation), C. Bartholomew (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 68, 515-522, (1991).
- [13]. H.G. Karge, I.G. Dalla Lana, S. Trevizan de suarez, Y. zhang, Proc. of the 8th Int. Congress on Catalysis, Berlin, (1984).
- [14]. Z.M. George, *Adv. Chem. Ser.*, 139, 75-92, (1975).
- [15]. P.J. van den Brink, A. Scholten, A. van Wageningen, M.D.A. Lamers, A.J. van Dillen and J.W. Geus, in Stud. Surf. Sci. Catal., (Preparation of Catalysis V), G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 63, 527-536, (1990).
- [16]. P.H. Berben and J.W. Geus, *Selective catalytic oxidation of Claus Tail-Gas*, Proceedings of the 9th international congress on catalysis, Calgary, (1988), Vol. 1 pp 284-291.

- [17]. R.J.A.M. Terorde, P.J. van den Brink et al, *Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports.*, Catalysis Today, Elsevier, Amsterdam, 17, 217-224 (1993).
- [18]. Weijie Ji, Shikong Shen, et al., *Dispersion and physico-chemical characterization of iron oxide on various supports*, Stud. Surf. Sci. Catal., (Preparation of Catalysis V), G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 517-525 (1991).
- [19]. J.G. Van Ommen, H. Bosch, P.J. Gellings and J.R.H. Ross, in Preparation of Catalysts IV (G. Poncelet, P.A. Jacobs, P. Grange and B. Delmon eds.), Elsevier, Amsterdam, (1987), p. 151.
- [20]. Aguilar Rios Gabriel., *Fundamentos de Catálisis Heterogénea.*, México., IMP., 1988.
- [21]. Linarte, R., y Blanco, J., *Catálisis*, México, Trillas, 1976.
- [22]. B. A. Morrow, R. A. Mc Farlane, M. Lion, and J. C. Lavalley, *J. Catal.*, 107, 232, (1987)
- [23]. U.S. Patent No. 4.818.740.
- [24]. U.S. Patent No. 4.311.683
- [25]. U.S. Patent No. 3.393.050

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

[26]. Paskall, H.G. *Capability of the Modified-Claus Process*, Western Research & Development, Final Report to the Department of Energy and Natural Resources of the Province of Alberta, 1979.

[27]. Bosch Giral P., et al., *Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores.*, Series Científicas IMP., Vol. 2, 1986, pp. 86-90.

[28]. Beaty, R.D., *Concepts instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry.*, Perkin-Elmer. USA.

[29]. Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., *The adsorption of gases in multimolecular layers.*, J. Am. Chem. soc. 60, 309-319 (1938).

[30]. McClellan, and Harnberger, H.F., *Cross-Sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces.*, J. Colloid and Interface sci. 23, 577-599 (1967).

[31]. *Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Science -Part II- Heterogeneous Catalysis IUPAC Information Bulletin Number 39 (1974).*

[32]. Heijkoop, G., et al., *Claus process gets extra boost*, Hydrocarbon Processing, 68 (4) (1989), 40-42.

[33]. Heijkoop, G., et al., *Claus process gets extra boost*, Hydrocarbon processing, 68 (4) (1989), 40-42.

[34]. Baiker A., *Int. Chem. Eng.*, 25, 1, (1985) pp. 16.