



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

EVALUACIÓN DE BIODISPERSANTES
EN LA REDUCCIÓN DE AZUFRE DE UN CATALIZADOR
GASTADO DE ÓXIDO DE TITANIO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

JOSÉ LUIS MONTIEL RIVAS

ASESOR: Dr. JORGE ARTURO ABURTO ANELL

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2013



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.



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

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
 DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
 PRESENTE



ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
 Jefa del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

Evaluación de biodispersante en la reducción de azufre de un catalizador gastado de óxido de titanio

Que presenta el pasante: **José Luis Montiel Rivas**
 Con número de cuenta: **304288074** para obtener el Título de: **Ingeniero Químico**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
 “POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
 Cuautitlán Izcalli, Méx. a 05 de febrero de 2013.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Q. Celestino Silva Escalona	
VOCAL	Q. Juana Cabrera Hernández	
SECRETARIO	Dr. Jorge Arturo Aburto Anell	
1er SUPLENTE	M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo	
2do SUPLENTE	M. en I. Arturo Ortega Díaz	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
 HHA/pm

Este trabajo está dedicado a mis padres y abuela

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES, por su apoyo y cariño incondicional durante todos estos años.

*A la UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO y el INSTITUTO MEXICANO DEL
PETRÓLEO.*

A los académicos de la FESC

*Especial agradecimiento al Dr. JORGE ARTURO ABURTO ANELL, a quien admiro y respeto.
Gracias por permitirme ser parte de este proyecto de investigación.*

*Al Dr. Ricardo Cerón Camacho, a la M. en C. Sara Leiva del Carmen, al Dr. Roberto García de León,
al Dr. Benjamín Chávez, al M. en C. Jesús Reyes, a la Q.A. Yiré Resendiz.*

Al proyecto IMP Y.00109 por el apoyo financiero para la realización de éste trabajo

CONTENIDO

RESUMEN	7
ANTECEDENTES	8
Eliminación de sulfuro de hidrógeno	8
Proceso Claus	8
Proceso Claus modificado	9
Proceso SuperClaus	11
Tensión superficial	12
Concentración micelar crítica	12
Adsorción	13
Isotermas de adsorción	14
Isoterma de adsorción de Langmuir	14
Determinación de azufre elemental mediante HPLC fase reversa	16
OBJETIVOS	17
HIPÓTESIS	17
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	18
Materiales	18
Equipo	18
Procedimiento	18
Concentración micelar crítica de B1, B2 y TQA, mediante tensiometría; método del anillo	20
Concentración micelar crítica de B1, B2 y TQA, mediante espectrofluorometría	20
Curva de calibración de carbono total y carbono inorgánico	21
Contenido de carbono en B1, B2 y TQA	22
Cinética de adsorción de B1, B2 y TQA sobre el catalizador gastado	22
Isotermas de adsorción de B1, B2 y TQA sobre el catalizador gastado	22
Curva de calibración de azufre	23
Contenido de azufre en el catalizador gastado	23
Cinética de adsorción de azufre sobre el catalizador gastado	23
Isoterma de adsorción de azufre sobre el catalizador gastado	24
Eliminación de azufre del catalizador gastado, mediante el tratamiento por lotes	24
Eliminación de azufre del catalizador gastado, mediante el tratamiento en continuo	25

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
CONCLUSIONES	43
REFERENCIAS	45
ANEXO	47

RESUMEN

El presente trabajo es resultado de un extenso proyecto de investigación: Y-00109, Alternativas para la reactivación, reúso o disposición final de catalizadores agotados de óxido de titanio: mejora tecnológica de la sección catalítica de las plantas recuperadoras de azufre. El proyecto antes mencionado, se lleva a cabo en tres instituciones: el Instituto Mexicano del Petróleo, el centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada (CICATA) del Instituto Politécnico Nacional y, la Universidad de San Luis. Los resultados presentados en este trabajo son resultado de la experimentación realizada en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo.

Es importante mencionar que este trabajo es solo una pequeña parte de la totalidad del proyecto, el cual el día de hoy sigue desarrollándose. La primera etapa de la investigación consiste en la caracterización de los biodispersantes, es decir, la determinación de tensión superficial, el cálculo de la concentración micelar crítica y la elaboración de las isotermas de adsorción sobre el catalizador. Más adelante se explica a detalle la metodología usada y los resultados obtenidos en esta etapa. En este trabajo se aborda la caracterización de los biodispersantes, la determinación del contenido de azufre elemental en el catalizador y la dispersión de azufre del catalizador mediante un tratamiento por lotes y en continuo. En etapas siguientes del proyecto esta información servirá como base para continuar con el mismo. Durante la realización de este trabajo se ocuparon los biodispersantes B1, B2 y el dispersante TQA. El catalizador gastado de óxido de titanio proviene del primer reactor catalítico de la planta de proceso Claus de Cactus PEMEX PGPB.

ANTECEDENTES

Eliminación de sulfuro de hidrógeno

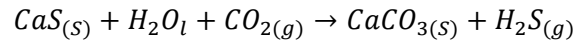
El petróleo es una mezcla compleja compuesto principalmente de carbono e hidrógeno en forma de hidrocarburos. Además, en menor proporción, contiene nitrógeno, azufre, oxígeno, sales minerales y metales [13]. Los hidrocarburos pueden ser parafínicos, nafténicos, aromáticos o cíclicos. El oxígeno usualmente está en forma de ácidos nafténicos. Las sales minerales son: cloruros de calcio y magnesio, carbonatos y sulfatos. En cuanto a metales, los principales son: hierro, níquel, vanadio y arsénico, que envenenan los catalizadores. El azufre se presenta como sulfuro de hidrógeno, tiofenos, ácidos sulfónicos, mercaptanos, alquil sulfatos y alquil sulfuros. Algunos de estos compuestos no se encuentran en el petróleo pero se producen de otros compuestos durante la refinación del petróleo [13].

Los gases provenientes de varias operaciones en una refinería como la destilación primaria, la hidrodesulfuración, el craqueo térmico y catalítico, la coquización y el hidrotreatmento, contienen sulfuro de hidrógeno. Esta corriente gaseosa se conoce como gas amargo y es tratada en las plantas endulzadoras de gas, en la cual una solución acuosa de dietanolamina (DEA) (también se suele utilizar metil-dietanolamina, MEA), de concentración 15 a 30 %peso, se pone en contacto con el gas amargo. El sulfuro de hidrógeno y el dióxido de carbono son removidos del gas por absorción en la solución de DEA. Luego, el H_2S y CO_2 son separados de la solución de DEA, obteniéndose una corriente de gas ácido, compuesta principalmente por sulfuro de hidrógeno, la cual se envía a la unidad recuperadora de azufre, en donde el sulfuro de hidrógeno es convertido en azufre elemental [10]. Por legislación ambiental, el gas amargo no puede simplemente liberarse a la atmósfera debido a que contiene sulfuro de hidrógeno; por ello es necesario remover la mayor cantidad de este contaminante de los gases combustibles de la refinería o convertirlo a azufre elemental.

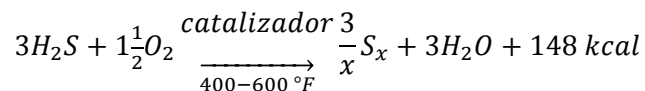
Proceso Claus

Prácticamente todas las plantas de azufre se basan en alguna versión del proceso Claus para recuperar azufre a partir de H_2S . Desde el descubrimiento del proceso original en 1883, ha habido muchas versiones del proceso básico. El más significativo descubrimiento es resultado de I. G. Farbenindustrie en 1930. Todas las otras variaciones pueden relacionarse con el proceso original y el proceso modificado [14].

El proceso Claus original se desarrollo para recuperar el azufre consumido en la producción de Na_2CO_3 mediante el método de Leblanc. El proceso fue desarrollado por Carl Friedrich Claus, quien lo patentó en 1883. Consta de dos etapas, en la primera, el CO_2 se introduce en una suspensión de CaS y H_2O para obtener H_2S gaseoso de acuerdo con la siguiente ecuación global:



En la segunda etapa, el H_2S se mezcla con O_2 y la mezcla se alimenta a un tanque que contiene una cama de catalizador la cual ha sido precalentada a la temperatura de operación. Luego de que la reacción se inicia, se mantiene la temperatura constante controlando los flujos de los reactantes. La relación de O_2 a H_2S varía de acuerdo con la mezcla deseada como producto. La aplicación de la segunda etapa del proceso para obtener H_2S de otras fuentes es lo que se conoce como Proceso Claus para la recuperación de azufre elemental mediante la oxidación en una etapa de H_2S mediante un catalizador:



Para maximizar la producción de azufre, el horno de combustión tiene que operar a temperaturas entre 400 - 600 °F. El azufre es recuperado como líquido en un condensador a la salida del horno. Se usa un lavado con agua para remover el SO_2 residual de los gases; el exceso de H_2S se remueve haciendo pasar los gases a través de un purificador de óxido de hierro, o se incinera a SO_2 .

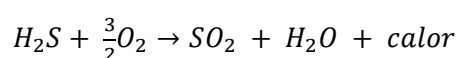
La reacción entre O_2 y H_2S es exotérmica y el calor involucrado tiene que ser disipado por la radiación. El horno está limitado a procesar pequeñas cantidades de H_2S . Para lograr rendimientos del 80 al 90%, solo 2 a 3 volúmenes de H_2S pueden ser procesadas por volumen de catalizador por hora.

Proceso Claus Modificado

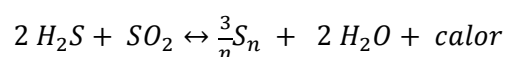
En el proceso Claus, el gas natural proveniente de la planta de endulzamiento pasa, en un inicio, a una sección donde ocurre una reacción de combustión y posteriormente dos secciones de reacción catalíticas. El catalizador usado en estas secciones es el óxido de titanio el cual permite alcanzar una conversión muy alta de azufre (alrededor de 95 – 97%), debido al uso el azufre y sulfuro de hidrógeno entre otros se van depositando en la superficie del catalizador lo que

provoca una disminución de la actividad del catalizador, es decir, el catalizador se va desgastando. Cuando esto ocurre se debe reemplazar el catalizador, aunque una mejor alternativa es regenerar el catalizador para reutilizarlo posteriormente.

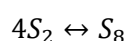
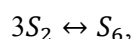
El gas ácido proveniente de las plantas endulzadoras de gas y de hidrocarburos condensados es tratado en las plantas recuperadoras para obtener azufre. El proceso de recuperación de azufre se refiere a la conversión de sulfuro de hidrógeno (H_2S) en azufre elemental. El método más comúnmente usado para la conversión es el proceso Claus[14]. Consiste de dos etapas: una oxidación térmica y una reacción catalítica. En la etapa térmica, se lleva a cabo la oxidación de un tercio del gas ácido alimentado a la planta de recuperación de azufre en un horno para producir dióxido de azufre de acuerdo con la siguiente reacción [6, 7 et. al.]:



Esta reacción es fuertemente exotérmica y libera una gran cantidad de calor. En el horno ocurren una gran cantidad de reacciones además de la oxidación de H_2S [9], una de las más importantes es la reacción Claus:



Esta reacción es exotérmica y reversible. Los gases que salen del horno son utilizados para generar vapor de alta presión en una caldera. La especie S_2 que sale del horno experimenta los siguientes cambios:



Los gases provenientes de la caldera se condensan para recuperar azufre. Posteriormente, en la etapa catalítica, los gases no condensados se precalientan y se mandan al reactor catalítico donde ocurre la reacción Claus entre H_2S y SO_2 a temperaturas menores a $330^\circ C$ con Al_2O_3 como catalizador [7]. Después ocurre la reacción Claus en uno a dos reactores más, condensando y precalentando entre cada etapa, con esto se alcanza una conversión de 95 a 98% [6]. En la figura 1 se observa un diagrama simplificado del proceso Claus. Por último, los gases no convertidos, llamados gas de cola (tail gas), se tratan, se incineran y liberan a la atmósfera.

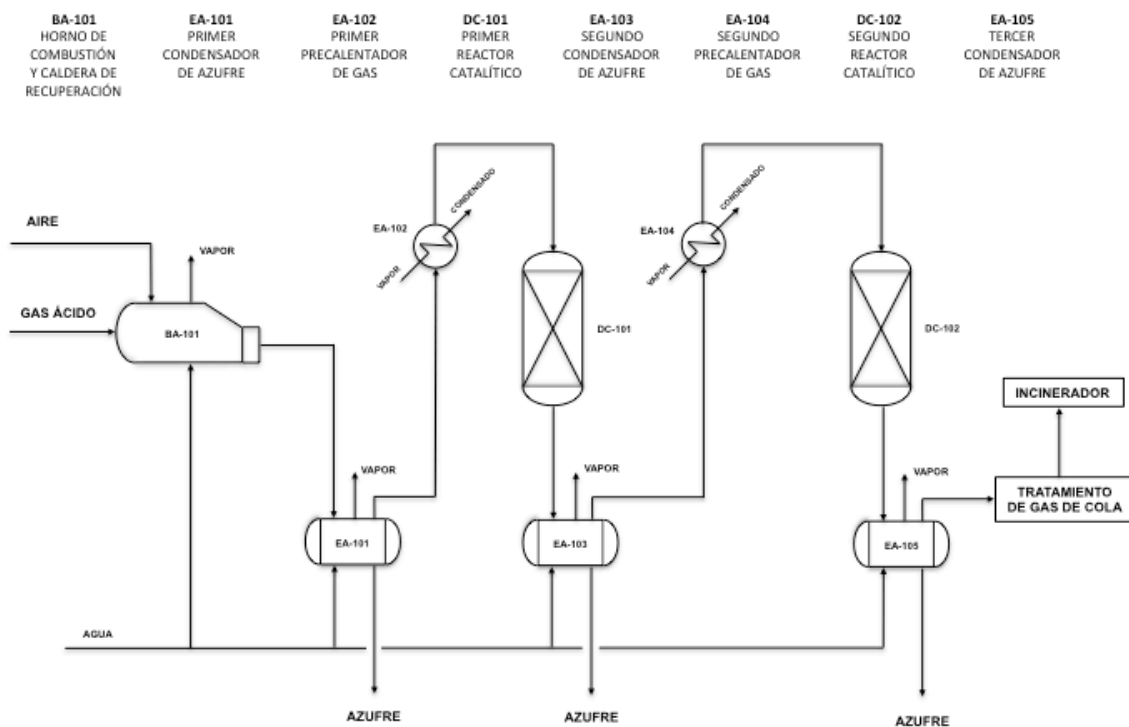
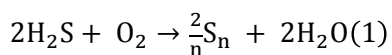


Figura 1. Proceso Claus

Proceso SuperClaus

El proceso de oxidación selectiva es una modificación del proceso Claus convencional y usualmente es llamado proceso Superclaus. El proceso Superclaus se basa en la oxidación catalítica directa de H_2S a azufre elemental [6].



En la oxidación directa puede obtenerse una alta conversión de H_2S a azufre elemental debido a que esta no es una reacción termodinámicamente reversible. En el proceso Superclaus, el gas de cola puede ser tratado sin la necesidad de eliminar agua de este ya que el catalizador Fe_2O_3/SiO_2 no se desactiva incluso en la presencia de un 30%vol de vapor de agua. La limitante es que el proceso Superclaus no puede tratar concentraciones de H_2S por encima de 2%vol porque es necesario agregar oxígeno en exceso (usualmente 10 veces la cantidad estequiométrica) para superar la desactivación catalítica por agua [6]. La recuperación de azufre por este proceso es de alrededor de 99.5%.

Tensión superficial

La tensión superficial es un fenómeno causado por las fuerzas de cohesión entre las moléculas de un líquido. Actúa como una fuerza que se opone al aumento en área del líquido. Toda superficie tiende a minimizar su área. Este hecho es evidencia de que las moléculas de la superficie, al no estar sometidas a un campo homogéneo de fuerzas atractivas intermoleculares, tienen mayor energía que aquellas en el seno de la fase líquida, en donde las fuerzas se encuentran balanceadas [3]. Para disminuir la energía del sistema, las moléculas de la superficie, tienden a ingresar al seno del líquido; el resultado es una contracción espontánea del área superficial. La tensión superficial (σ) se define como el trabajo necesario para incrementar una superficie una unidad de área (a) a una temperatura determinada [5].

$$\sigma = \frac{dW}{da}$$

La unidad SI para la tensión superficial es el newton por metro. El conocimiento de la tensión superficial es útil en diversas aplicaciones y procesos en los que esta propiedad gobierna el comportamiento físico y químico de líquidos. Puede ser usada para determinar la calidad de muchos productos industriales como pinturas, detergentes, cosméticos, fármacos, lubricantes, pesticidas y productos alimenticios. También, tiene un profundo efecto en algunas etapas de los procesos industriales como la adsorción, destilación y extracción [4].

Hay varios métodos para medir la tensión superficial de líquidos como el método de ascenso capilar, el método del anillo, el método de la placa de Wilhelmy y el método de la gota pendiente [4, 5]. La elección del método depende de la naturaleza y estabilidad del líquido a ser medido, las condiciones de medición, la precisión, confiabilidad y el costo de los instrumentos [4].

Concentración micelar crítica

Se denomina concentración micelar crítica (CMC) a la concentración mínima de tensoactivo a partir de la cual se forman micelas espontáneamente en una disolución. Es uno de los parámetros más importantes y característicos de un tensoactivo, además de constituir uno de los elementos básicos para el desarrollo de nuevas tecnologías. La CMC está asociada con cambios en ciertas propiedades físicas como la presión osmótica, la tensión superficial y la conductividad. Mc Bain y Salomon (1918) propusieron que este comportamiento se debía a la presencia de agregados organizados o micelas. El comportamiento de la tensión superficial frente a la concentración es uno de los métodos tradicionales y completos para la determinación de la CMC [1].

Adsorción

La adsorción comprende el contacto de un sólido insoluble con líquidos o gases. El sólido en cuya superficie se produce la adsorción se denomina adsorbente o sustrato. El fluido adsorbido se denomina adsorbato. Las operaciones de adsorción explotan la capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se concentren en la superficie de la misma [18]. De esta forma, pueden separarse unos de otros los componentes de soluciones gaseosas o líquidas. La adsorción se utiliza para deshumidificar el aire y otros gases, para eliminar olores e impurezas desagradables de gases industriales como dióxido de carbono, para recuperar vapores valiosos de disolventes a partir de mezclas diluidas con aire y para fraccionar mezclas de gases de hidrocarburos que contienen sustancias como metano, etileno, etano, propileno y propano. Las separaciones típicas de líquidos incluyen la eliminación de humedad disuelta en gasolina, decoloración de productos de petróleo y soluciones acuosas de azúcar, eliminación de sabor y olor desagradables del agua y el fraccionamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafínicos.

La adsorción sobre los sólidos se clasifica en adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción); la línea de división entre ambas no está siempre muy clara [12]. En la adsorción física, las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals relativamente débiles. Por ejemplo, cuando las fuerzas atractivas intermoleculares entre un sólido y un gas son mayores que las existentes entre moléculas del gas mismo, el gas se condensará sobre la superficie del sólido, aunque su presión sea menor que la presión de vapor que corresponde a la temperatura predominante. Cuando ocurra esta condensación, se desprenderá cierta cantidad de calor, que generalmente será algo mayor que el calor latente de evaporación y parecida al calor de sublimación del gas. La sustancia adsorbida no penetra dentro de la red cristalina ni se disuelve en ella, sino que permanece totalmente sobre la superficie.

En la quimisorción, se produce una reacción química en la superficie del sólido, y el gas se mantiene unido a la misma a través de enlaces químicos relativamente fuertes [12]. La fuerza de adhesión es generalmente mucho mayor que la observada en la adsorción física. El calor liberado durante la quimisorción es parecido al calor de una reacción química. La quimisorción frecuentemente es irreversible. La adsorción física no es específica, Por ejemplo, para que el N_2 se adsorba físicamente sobre cualquier superficie sólida basta con que la temperatura sea lo suficientemente baja. La quimisorción es semejante a las reacciones químicas ordinarias por su elevada especificidad. Por ejemplo, el N_2 queda quimisorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Ag, Cu o Pb. El Au sólido quimisorbe O_2 , C_2H_2 y CO, pero no H_2 , CO_2 o N_2 .

En la quimisorción, cuando una monocapa del gas adsorbido cubre completamente la superficie del sólido, no es posible que se produzcan más reacciones químicas entre el gas (especie B) y el sólido (especie A). En la adsorción física, cuando la monocapa está completa, las interacciones intermoleculares entre moléculas B adsorbidas en la monocapa y moléculas B de la fase gaseosa pueden conducir a la formación de una segunda capa de gas adsorbido [12]. El incremento de entalpía para la formación de la primera capa de moléculas adsorbidas físicamente viene determinado por las fuerzas intermoleculares sólido-gas (A-B), mientras que el incremento de entalpía para la formación de las capas segunda, tercera, ... de moléculas adsorbidas físicamente depende de las fuerzas intermoleculares B-B, y es prácticamente el mismo que el ΔH de condensación del gas B en líquido. Aunque sólo una capa puede estar adsorbida químicamente, en ocasiones se produce una adsorción física posterior de nuevas capas sobre la monocapa quimisorbida.

Isotermas de adsorción

En condiciones normales, la superficie de un sólido se encuentra cubierta de especies adsorbidas (como carbono, hidrocarburos, oxígeno, azufre y agua), provenientes fundamentalmente de los gases de la atmósfera. El estudio de la adsorción gas-sólido requiere una superficie que se encuentre inicialmente limpia. Para lograr una superficie limpia se puede calentar el sólido intensamente en alto vacío, procedimiento denominado desgasificación.

En los estudios de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión del gas en equilibrio con el sólido [18]. El número de moles de gas adsorbidas sobre una muestra sólida se puede calcular a partir del cambio que se observa en la presión del gas cuando la muestra entra en contacto con el gas. La representación del número de moles de gas adsorbido por gramo de adsorbente frente a la presión a temperatura constante constituye una isoterma de adsorción [12].

Isoterma de adsorción de Langmuir

En 1918, Langmuir empleó un modelo simplificado de la superficie de un sólido para deducir la ecuación de una isoterma. Supuso que el sólido posee una superficie uniforme, que no hay interacción entre las distintas moléculas adsorbidas, que las moléculas adsorbidas se encuentran localizadas en posiciones específicas y que sólo se adsorbe una monocapa [12]. En el equilibrio, las velocidades de adsorción y desorción de moléculas en la superficie son iguales. Sea N el número de posiciones de adsorción en la superficie vacía del sólido. Sea θ la fracción de

posiciones de adsorción ocupadas por el adsorbato en el equilibrio. La velocidad de desorción es proporcional al número θN de moléculas adsorbidas y es igual a $k_d \theta N$, siendo k_d una constante a cada temperatura. La velocidad de adsorción es proporcional al número de colisiones entre las moléculas de la fase gaseosa y las posiciones de adsorción vacías de la superficie, ya que sólo se forma una monocapa. El número de colisiones de las moléculas del gas con la superficie es proporcional a la presión del gas, y el número de posiciones desocupadas es $(1 - \theta)N$; la velocidad de adsorción es, por tanto, $k_a P(1 - \theta)N$, donde k_a es una constante para una temperatura determinada. Igualando las velocidades de desorción y adsorción y despejando θ , se obtiene

$$k_a P(1 - \theta)N = k_d \theta N$$

$$\theta = \frac{k_a P}{k_d + k_a P} = \frac{(k_a/k_d)P}{1 + (k_a/k_d)P} = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{donde } b(T) \equiv k_a/k_d \quad (1)$$

Como las constantes de velocidad k_a y k_d dependen de la temperatura, b depende de la temperatura. La fracción de posiciones ocupadas a una presión dada es igual v/v_{mon} , donde v es el volumen adsorbido a la presión dada y v_{mon} es el volumen adsorbido en el límite de alta presión, cuando la monocapa cubre la superficie completa. La ecuación (1) proporciona

$$v = \frac{v_{\text{mon}} b P}{1 + b P} \quad (2)$$

En el límite de baja presión, el término bP del denominador en la ecuación (1) puede despreciarse y θ aumenta linealmente con la presión, según $\theta \approx bP$. En el límite de presión elevada, $\theta \rightarrow 1$. Para comprobar si la isoterma de adsorción de Langmuir, ecuación (2), se ajusta a un cierto conjunto de datos, se calcula la inversa de los dos miembros, obteniendo $1/v = 1/v_{\text{mon}} b P + 1/v_{\text{mon}}$. La representación de $1/v$ frente a $1/P$ debe dar una línea recta si se cumple la isoterma de Langmuir. Se encuentra que la isoterma de Langmuir funciona bien para muchos casos de quimisorción.

Al deducir la isoterma de Langmuir, se usa como suposición que sólo se adsorbe una especie gaseosa y que esta adsorción es no disociativa. La mayoría de las suposiciones de Langmuir utilizadas en esta deducción son falsas [12]. Las superficies de la mayoría de los sólidos no son uniformes, y la velocidad de desorción depende de la posición de la molécula adsorbida. La fuerza entre moléculas adsorbidas adyacentes suele ser significativa, como lo demuestran los cambios en el calor de adsorción cuando θ aumenta. Existen evidencias claras que muestran que las moléculas adsorbidas pueden moverse a lo largo de la superficie; esta movilidad es mucho mayor para las moléculas adsorbidas físicamente que para aquellas que se encuentran

quimisorbidas y aumenta cuando la temperatura aumenta. La adsorción de capas múltiples es bastante frecuente en la adsorción física.

Determinación de azufre elemental mediante HPLC fase reversa

La determinación de compuestos de azufre puede hacerse mediante varios métodos analíticos. La separación y detección de compuestos de azufre mediante cromatografía puede encontrarse en varios artículos [11, 15]. El azufre elemental se detecta mediante HPLC fase reversa y absorción UV a 263 nm. En el artículo presentado por T. J. Hurse [11] el análisis de azufre elemental se lleva a cabo en un cromatógrafo Merck-Hitachi usando una columna RP 18 (125-4; 5 μm) y un solvente isocrático metanol-agua(20:1). El flujo fue de 1 ml/min y la detección se realizó usando un detector UV-Vis Merck-Hitachi-L-4250 a 263 nm. La columna se calentó por encima de los 35 °C en un L-7350 LaChrom column-oven (Merck). El volumen total inyectado en la válvula Rheodyne fue de 50 μl (volumen de sample-loop: 25 μl). Se obtuvo una curva de calibración al graficar el área integrada del pico de azufre contra la concentración de azufre (0-32 mM). Se preparó una solución estándar de azufre elemental de 32 mmol/l disolviendo una muestra comercial (Riedel-de Haen) en cloroformo. El tiempo de retención de azufre elemental bajo estas condiciones fue de 4.82 min.

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante TQA sobre la eliminación de azufre elemental de un catalizador gastado de óxido de titanio de una planta del proceso Claus.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la tensión superficial y concentración micelar crítica (CMC) de los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante TQA.
- Determinar la isoterma de adsorción de B1, B2 y TQA sobre el catalizador gastado.
- Determinar la cantidad de azufre eliminado del catalizador gastado usando los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante TQA, mediante un tratamiento por lotes.
- Determinar la cantidad de azufre eliminado del catalizador gastado usando el biodispersante B2, mediante un tratamiento continuo.

HIPÓTESIS

El uso de los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante TQA permitirá reducir el contenido de azufre elemental presente en un catalizador gastado de óxido de titanio procedente del proceso Claus. Eso permitirá un mejor manejo y disposición final del catalizador gastado.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Materiales

El catalizador gastado de Ti_2O utilizado en este trabajo, proviene del primer reactor catalítico de la Planta de Cactus de Pemex PGPB. Los tensoactivos empleados son los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante TQA. A estos se les dio un nombre genérico (B1, B2 y TQA), ya que por cuestiones de confidencialidad del proyecto no puede emplearse en este trabajo el nombre real de los tensoactivos. También se utilizó azufre elemental de marca comercial.

Equipo

En la primera parte se requirió detensiómetro de DuNouy modelo 70545y un espectrofluorómetro de estado estacionario Shimadzu RF-5301PC acoplado a una PC con control de temperatura, esto para la determinación de la concentración micelar crítica de B1, B2 y TQA. Después, se utilizó un analizador de carbono orgánico total TOC-5000A, con automuestreador de muestras líquidas ASI y ordenador Dell con software TOC-control, con lo cual se construyeron las isotermas de adsorción de los biodispersantes y el dispersante sobre el catalizador gastado. Se requirió también de un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC), el cual cuenta con un ordenador HP con software Agilent Chem Station. Se determinó mediante HPLC el contenido de azufre elemental en el catalizador gastado, la isoterma de adsorción de azufre sobre el catalizador y la cantidad de azufre eliminada del catalizador mediante el tratamiento por lotes y el tratamiento en continuo.

Procedimiento

En la primera parte de este trabajo se determinó la concentración micelar crítica (CMC) de los biodispersantes B1 y B2 y del dispersante TQA. Para ello se emplearon dos técnicas: por tensiometría y por espectrofluorometría, más adelante se describen ambas técnicas para determinar la CMC.

Después, se hicieron las isotermas de adsorción de los biodispersantes y dispersante sobre el catalizador gastado, para ello se requirió de una curva de calibración de carbono total y carbono inorgánico, que se hizo en el analizador de carbono orgánico total TOC-5000A, con ello se obtuvo una curva de contenido de carbono en B1, B2 y TQA con la cual se pudo seguir la

cinética de adsorción sobre el catalizador y también construir las isotermas de adsorción sobre el catalizador. Cada una de estas técnicas se describe más abajo.

Luego, se determinó el contenido de azufre elemental en el catalizador gastado, previo a ello se construyó una curva de calibración de azufre con ayuda del cromatógrafo de líquidos de alta resolución. Por medio de la curva de calibración se obtuvo el contenido de azufre en el catalizador gastado. La técnica empleada para ello se describe más adelante.

Posteriormente, se hizo la cinética e isoterma de adsorción de azufre sobre el catalizador con ayuda del cromatógrafo de líquidos de alta resolución y la curva de calibración de azufre previamente realizada. El procedimiento empleado para la cinética e isoterma de adsorción se describe más abajo.

Por último, se determinó la cantidad de azufre eliminado del catalizador gastado mediante dos tratamientos: por lotes y en continuo. En ambos tratamientos fue necesaria la curva de calibración de azufre y el conocimiento de la cantidad de B1, B2 y TQA adsorbida sobre el catalizador, determinado en experimentos previos. Para el tratamiento en continuo, se requirió de la construcción de un sistema de dispersión de azufre, ambos tratamientos se describen más adelante.

En el esquema siguiente, se resume el procedimiento experimental seguido a lo largo de este trabajo. Cada una de las técnicas mencionadas en el esquema se resumen más abajo.

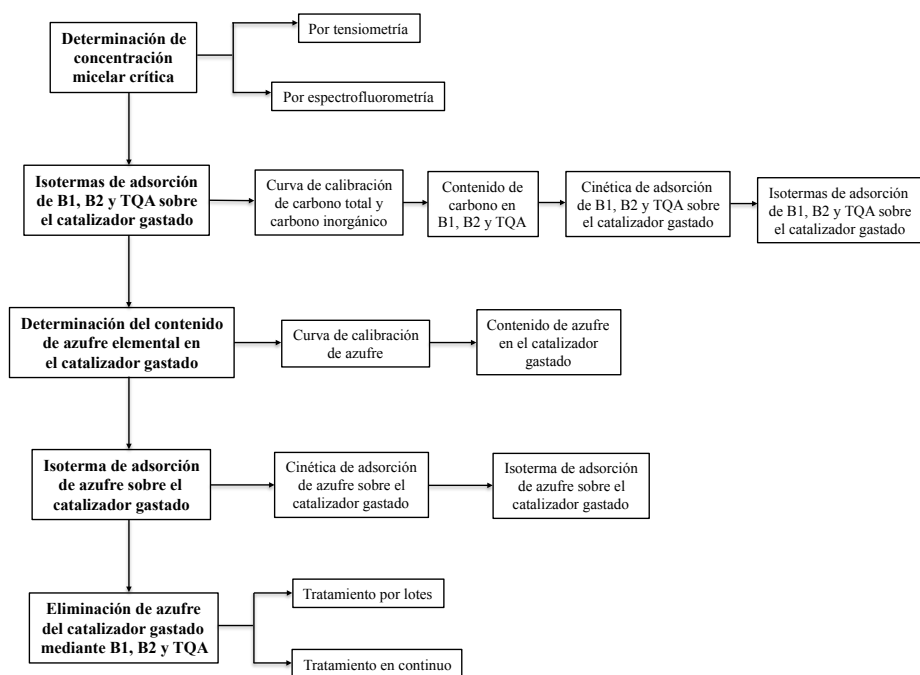


Figura 2. Procedimiento experimental seguido en este trabajo.

Concentración micelar crítica de B1, B2 y TQA, mediante tensiometría; método del anillo

Para determinar la concentración micelar crítica (CMC) de los biodispersantes B1, B2 y el dispersante TQA mediante tensiometría, se hicieron mediciones de la tensión superficial en función de la concentración, a temperatura ambiente. Los análisis de tensión superficial se realizaron mediante el método del anillo en un Tensiómetro DuNoüy modelo 70545 a temperatura controlada (25°C). Se utilizó un anillo de platino con una circunferencia media de 5.987 cm. El tensiómetro fue calibrado empleando un material de masa conocida (0.6280 g), este dato junto con las características del anillo fueron suficientes para conocer la tensión superficial aparente del material en *din/cm* y llevar a cabo los ajustes necesarios.

Para verificar que el tensiómetro se ajustó correctamente se determinó la tensión superficial del agua a 25°C la cual debe ser cercana a 72 *din/cm*. Luego, se prepararon 50 mL de solución acuosa a 3000 ppm de B1, B2 y TQA, a partir de la cual se preparan muestras de 10 mL de diferentes concentraciones. Se efectuaron varias mediciones de tensión superficial a distintas concentraciones de B1, B2 y TQA hasta que la tensión superficial de la solución ya no disminuyera, con ello se obtiene una curva de tensión superficial en función de la concentración a la cual se aplica la primera derivada para determinar la CMC. Las gráficas correspondientes se muestran en la figura R.1, R.3, y R.5.

Concentración micelar crítica de B1, B2 y TQA, mediante espectrofluorometría

Para determinar la concentración micelar crítica (CMC) de B1, B2 y TQA, mediante espectrofluorometría, se obtuvo el espectro de emisión de fluorescencia en función de la concentración, a temperatura constante. A partir de los espectros se calculó el centro espectral de masas (CEM) correspondiente a cada concentración de B1, B2 y TQA. Al graficar el centro espectral de masas en función de la concentración y obtener la primera derivada se determinó la CMC de B1, B2 y TQA. Los espectros de emisión de fluorescencia se midieron en un espectrofluorómetro de estado estacionario Shimadzu RF-5301PC acoplado a una PC con control de temperatura. El baño de temperatura constante se mantuvo a 25 °C. Las condiciones de operación del espectrómetro fueron: longitud de onda de excitación de 334 nm y longitud de onda de emisión de 350 a 650 nm. Se prepararon 50 mL de solución acuosa de 3000 ppm de B1, B2 y TQA, a partir de las cuales se prepararon las soluciones diluidas a la misma concentración que las usadas en las mediciones de tensión superficial. Se preparó también 10 mL de solución de pireno de 25 ppm usando como disolvente metanol. La muestra a la cual se le determinó el espectro de emisión de fluorescencia es de 2 mL, la cual es una mezcla de 50 μ L de solución de pireno de 25 ppm, solución diluida de B1, B2 o TQA y el resto de agua destilada, esta

mezcla se vierte en la celda de cuarzo para fluorimetría y se le determina el espectro de emisión de fluorescencia. La concentración de B1, B2 y TQA va cambiando en cada determinación. La celda de cuarzo debe enjuagarse con acetonitrilo un par de ocasiones y secarla con aire en cada determinación. Con los resultados de los espectros de emisión de fluorescencia, se calcula el centro espectral de masas a cada concentración (CEM) mediante la ecuación:

$$CEM = \frac{\sum(\lambda) * I(\lambda)}{\sum I(\lambda)}$$

En donde I es la intensidad y λ la longitud de onda en nm. La gráfica del centro espectral de masas en función de la concentración permite determinar la CMC del biodispersante B1 y B2 y del dispersante TQA. Las gráficas correspondientes se muestran en la figura R.2, R.4 y R.6.

Curva de calibración de carbono total y carbono inorgánico

La curva de calibración de carbono total y carbono inorgánico se realizó con ayuda de un analizador de carbono orgánico total TOC – 5000A con automuestreador de muestras líquidas ASI y ordenador Dell con software TOC-control. El analizador de carbono requiere de aire de alta pureza que se suministra a una presión manométrica de 58.015 lb_f/in² y un flujo de aire 150 mL/min. La temperatura del horno de combustión del analizador de carbono fue de 680°C. Para la curva de calibración de carbono total, se prepararon 100 mL de solución estándar de biftalato de potasio de 500 ppm de carbono, a partir de la cual se hicieron diluciones desde 50 hasta 500 ppm, cada una de estas diluciones se vertió en un tubo de ensayo, la muestra analizada fue de 5 mL. Se determinó el área correspondiente a cada muestra de concentración conocida utilizando el analizador de carbono orgánico total bajo las condiciones antes mencionadas. El área obtenida en el analizador de carbono a cada concentración se graficó para obtener la curva de calibración de carbono total, el resultado se muestra en la figura R.7 (ver anexo). Para la curva de calibración de carbono inorgánico se prepararon 100 mL de solución estándar de carbonato-bicarbonato de sodio de 500 ppm de carbono. El estándar es una mezcla de 50% de carbonato de sodio y 50% de bicarbonato de sodio. Se hicieron diluciones de la solución concentrada desde 50 hasta 500 ppm, cada una de estas diluciones se vacía en un tubo de ensayo, la muestra a analizar debe ser de 5 mL. De igual manera que con la curva de calibración de carbono total, se determinó el área correspondiente a cada muestra de concentración conocida utilizando el analizador de carbono, el resultado se graficó para obtener la curva de calibración de carbono inorgánico que se muestra en la figura R.8 (ver anexo).

Contenido de carbono en B1, B2 y TQA

Se prepararon 100 mL de solución de 500 ppm de B1, B2 y TQA las cuales se diluyeron para obtener varias muestras de 5 mL en el intervalo de 0 a 500 ppm, cada una de estas diluciones se vertió en un tubo de ensayo. Con el analizador de carbono total TOC – 5000A se determinó el área correspondiente a cada muestra. Usando las curvas de calibración de carbono total y carbono inorgánico se relacionó el contenido de carbono en B1, B2 y TQA con la concentración del mismo, las gráficas correspondientes se muestran en la figura R.9, R.10 y R.11.

Cinética de adsorción de B1, B2 y TQA sobre el catalizador gastado

Se molió pellet de catalizador gastado y se puso a secar en la estufa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas. Con el catalizador molido y seco se vierten 50 mg de este en un frasco vial de 30 mL, lo mismo se hace para otros 8 frascos vial. Se prepararon 100 mL de solución de B1, B2 y TQA de 500 ppm, de esta solución se tomó una muestra de 5 mL y se vierte en un frasco vial con catalizador, lo mismo se hace para el resto de los frascos vial. En el momento en que la solución de B1, B2 o TQA se pone en contacto con el catalizador comienza la cinética de adsorción, por lo que se registro el tiempo a partir de este momento, luego de un cierto intervalo de tiempo, se separó el catalizador de la solución filtrando el líquido en un tubo de ensayo, esto se hizo para cada muestra en un intervalo de tiempo diferente. Las muestras líquidas obtenidas en los tubos de ensayo a diferentes tiempos se analizaron en el analizador de carbono total TOC 5000-A para determinar la cantidad de B1, B2 o TQA que fue adsorbido por el catalizador. La cinética de adsorción de B1, B2 y TQA se muestra en la figura R.12, R.13 y R.14 respectivamente.

Isotermas de adsorción de B1, B2 y TQA sobre el catalizador gastado

Se molió pellet de catalizador gastado y se puso a secar en la estufa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas. Con el catalizador molido y seco se vierten 50 mg de este en un frasco vial de 30 mL, lo mismo se hace para otros 9 frascos vial. Se prepararon 50 mL de solución de B1, B2 y TQA de 3000 ppm, a partir de esta solución se prepararon diez muestras diluidas de 5 mL cada una en el intervalo de 100 a 3000 ppm. Cada una de las muestras diluidas se vertió en un frasco vial con catalizador. Las diez muestras se pusieron en condiciones de agitación y temperatura constantes durante dos horas. Después, se separó la fase líquida del catalizador, filtrando el líquido en un tubo de ensayo. Las muestras obtenidas se analizaron en el equipo analizador de carbono TOC – 5000A para determinar la cantidad de B1, B2 o TQA que

fue adsorbido por el catalizador gastado. Los resultados se graficaron y ajustaron a la isoterma de adsorción de Langmuir con el software Origin V 8.0, la isoterma de adsorción de B1, B2 y TQA se muestra en la figura R.15, R.16 y R.17 respectivamente.

Curva de calibración de azufre

La curva de calibración de azufre se realizó en un cromatógrafo de líquidos de alta resolución, el cual cuenta con un ordenador HP en donde se encuentra el software Agilent Chem Station donde se manipula el cromatógrafo. La fase móvil utilizada fue una mezcla de 97% metanol grado HPLC y 3% agua destilada. Se usó una columna C-18 y un detector de arreglo de diodos. Para la curva de calibración de azufre, se prepararon 10 mL de solución de azufre elemental de 1000 ppm usando como disolvente tetrahidrofurano, de esta solución, se prepararon muestras diluidas de 1 mL en un intervalo de concentración de 100 hasta 1000 ppm. Las muestras se analizaron en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución y se obtuvo el tiempo de retención y área correspondientes a cada muestra. La curva de calibración de azufre se muestra en la figura R.18.

Contenido de azufre elemental en el catalizador gastado

Se molió pelet de catalizador gastado y se puso a secar en la estufa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas. Con el catalizador molido y seco, se vierten 50 mg de este en un frasco vial de 30 mL. Al frasco con catalizador se le adicionaron 5 mL de tetrahidrofurano y se puso en agitación rotatoria constante durante 24 horas. Por último, se tomó una muestra de 1 mL de tetrahidrofurano y se analizó en el cromatógrafo de líquidos bajo las mismas condiciones utilizadas para la curva de calibración de azufre. Con el área resultante se calculó la concentración de azufre en el catalizador usando la curva de calibración de azufre antes obtenida.

Cinética de adsorción de azufre sobre el catalizador gastado

Se molió pelet de catalizador gastado y se puso a secar en la estufa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas. Luego, se vertieron 200 mg de catalizador molido y seco en un frasco vial de 30 mL. Se prepararon 25 mL de solución de 850 ppm de azufre usando como disolvente tetrahidrofurano y se tomaron 20 mL de esta solución para verterla en el frasco vial con catalizador. El frasco con catalizador y solución de azufre se puso a condiciones de agitación y

temperatura constantes (35 °C y 100 RPM). En el momento en que la solución y el catalizador se ponen en contacto comienza la cinética de adsorción, por lo que es necesario registrar el tiempo a partir de este momento. Se tomaron muestras de 0.4 mL de la fase líquida a varios intervalos de tiempo, las cuales se vertieron en un frasco vial para cromatografía. Las muestras obtenidas a diferentes tiempos se analizaron en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución para obtener el área correspondiente. Usando la curva de calibración de azufre se calculó la cantidad de azufre adsorbida por el catalizador a distintos tiempos. La cinética de adsorción de azufre sobre el catalizador gastado se muestra en la figura R.19.

Isoterma de adsorción de azufre sobre el catalizador gastado

Para las isotermas de adsorción de azufre sobre el catalizador, se molió pelet de catalizador gastado y se puso a secar en la estufa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas. Con el catalizador molido y seco, se vertieron 50 mg de este en un frasco vial de 30 mL, lo mismo se hizo para 9 frascos más. Posteriormente, se prepararon 50 mL de solución de 2000 ppm de azufre usando como disolvente tetrahidrofurano. Se prepararon 10 muestras diluidas de 5 mL de la solución de azufre en un intervalo de concentración de 200 hasta 2000 ppm. Cada una de estas muestras se vertió en un frasco vial con catalizador y se mantuvo en agitación y temperatura constante durante 24 horas (25 °C y 140 RPM). Se tomó un mililitro de muestra de cada uno de los frascos vial y se analizaron en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución, para determinar la cantidad de azufre que fue adsorbido por el catalizador. Los resultados se presentan en la figura R.20, la isoterma de adsorción de azufre se ajustó con el software Origin V 8.0 al modelo de Langmuir.

Eliminación de azufre del catalizador gastado, mediante el tratamiento por lotes

Para la dispersión de azufre en lotes, se molió un gramo de pelet de catalizador gastado y se puso a secar en la estufa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas. El gramo de catalizador molido y seco se vertió en un frasco vial. Luego, se prepararon 50 mL de solución de 900 ppm de azufre usando como disolvente tetrahidrofurano y se tomaron 40 mL de esta solución para verterla en el frasco vial con catalizador. Esta muestra se sometió a agitación rotatoria constante durante 24 horas y posteriormente se secó el disolvente con aire hasta que se evaporó por completo. De esta forma, se impregnó el catalizador con 3.6% en peso de azufre. Luego de impregnar el catalizador, se prepararon 25 mL de solución acuosa de B1, B2 y TQA, B1 se preparó a 5800 ppm, B2 a 1600 ppm y TQA a 1300 ppm. Se tomó una muestra de 5 mL de cada una de las soluciones y se vertió cada una de ellas en un frasco vial con 50 mg de

catalizador impregnado, se repitió esto tres veces más. Las 12 muestras obtenidas (4 de B1, 4 de B2 y 4 de TQA) se agitaron de manera continua durante 24 horas. Después, se filtró al vacío cada muestra con un algodón (en vez de papel filtro), con lo cual se consigue separar el catalizador del líquido y depositar el azufre disperso en el líquido sobre el algodón. El algodón se llevó a un frasco vial en donde se le adicionaron 10 mL de tetrahidrofurano y se agitó durante dos horas para disolver el azufre recolectado. Posteriormente, se retiró el algodón del frasco vial y se secó el disolvente con una corriente de aire hasta que se evaporó por completo. Al frasco vial se le adicionó 1 mL de tetrahidrofurano para disolver el azufre obtenido. Estas muestras fueron analizadas en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución. Los resultados se muestran en la figura R.21.

Eliminación de azufre del catalizador gastado, mediante el tratamiento en continuo

Para la dispersión de azufre en continuo, primero, se puso a secar 5 gramos de pelet de catalizador (en este tratamiento no se muelen los pelet de catalizador) en la estufa a una temperatura constante de 60°C durante 24 horas. El catalizador seco se vertió en un frasco vial. Luego, se prepararon 50 mL de solución de 3600 ppm de azufre usando como disolvente tetrahidrofurano y se vertió esta solución en el frasco vial con catalizador. Esta muestra se sometió a agitación rotatoria constante durante 24 horas y posteriormente se secó el disolvente con aire hasta que se evaporó por completo. De esta forma, se impregnó el catalizador con 3.6% en peso de azufre. El tratamiento en continuo solo se realizó para el biodispersante B2, para ello se montó el sistema de la figura 2.5.2, el cual está compuesto por una columna cromatográfica comercial de 9.5 cm³, una bomba peristáltica, un separador por densidad y un recipiente de almacenamiento de B2. Dentro de la columna se vertieron los 5 gramos de catalizador impregnado. El recipiente de almacenamiento de B2 tiene una capacidad de 2 litros, es un frasco de vidrio como los usados para almacenar los solventes en HPLC, en este recipiente se vertieron 500 mL de solución acuosa de B2 de 1600 ppm. La bomba peristáltica se ajustó a un flujo de B2 de 42 mL/min. Una vez montado el sistema, se encendió la bomba para que el biodispersante B2 comenzara a fluir por el sistema. Se tomó 1 mL de muestra del separador de azufre por densidad cada 6 minutos, en total se tomaron 6 muestras las cuales se analizaron en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución para obtener el área correspondiente a cada muestra. Con las áreas correspondientes a cada muestra y la curva de calibración de azufre se calculó la cantidad de azufre dispersado por el tratamiento en continuo. Los resultados se muestran en la figura R.22.

FA-101
TANQUE DE
ALMACENAMIENTO DE
BIODISPERSANTE B2

GA-101
BOMBA
PERISTÁLTICA DE
BIODISPERSANTE B2

DA-101
COLUMNA
DE DISPERSIÓN
DE AZUFRE

FA-101
SEPARADOR
DE AZUFRE

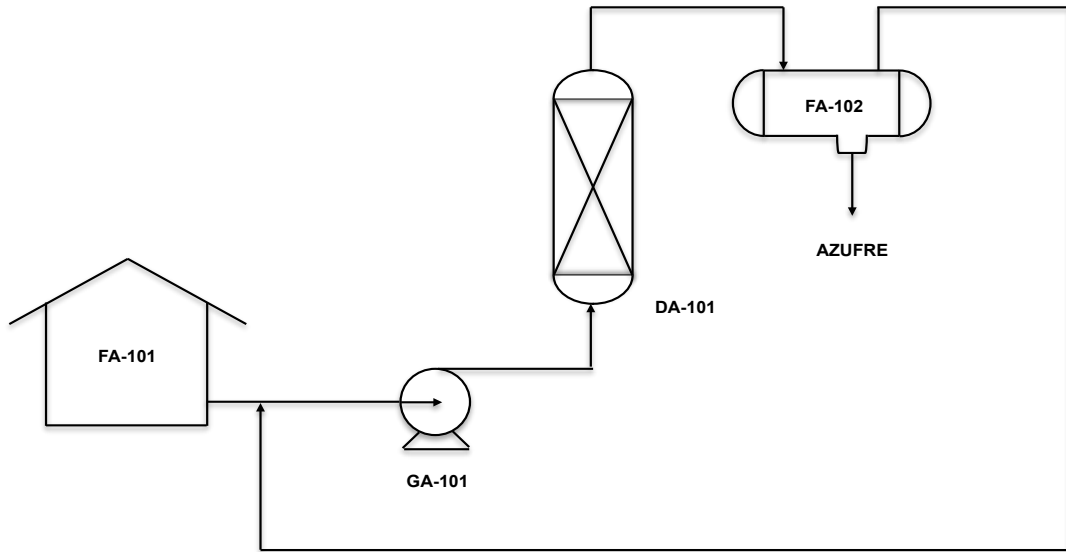


Figura 3. Sistema de dispersión de azufre en continuo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Concentración Micelar Crítica (CMC) de los dispersantes B1, B2 y TQA

En la primera parte de este trabajo, se determinó la concentración micelar crítica de los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante TQA. Esto, mediante dos técnicas: por tensiometría y por espectrofluorimetría. Por tensiometría, se encontró que la tensión superficial de B1, B2 y TQA disminuye a medida que se incrementa la concentración hasta un punto en el cual la tensión superficial ya no disminuye más y se mantiene constante (ver figuras R.1 a R.3). La concentración a la cual la tensión superficial se mantiene constante corresponde a la CMC de los biodispersantes y dispersante utilizados. Este comportamiento se muestra en las figuras R.1 a R.3.

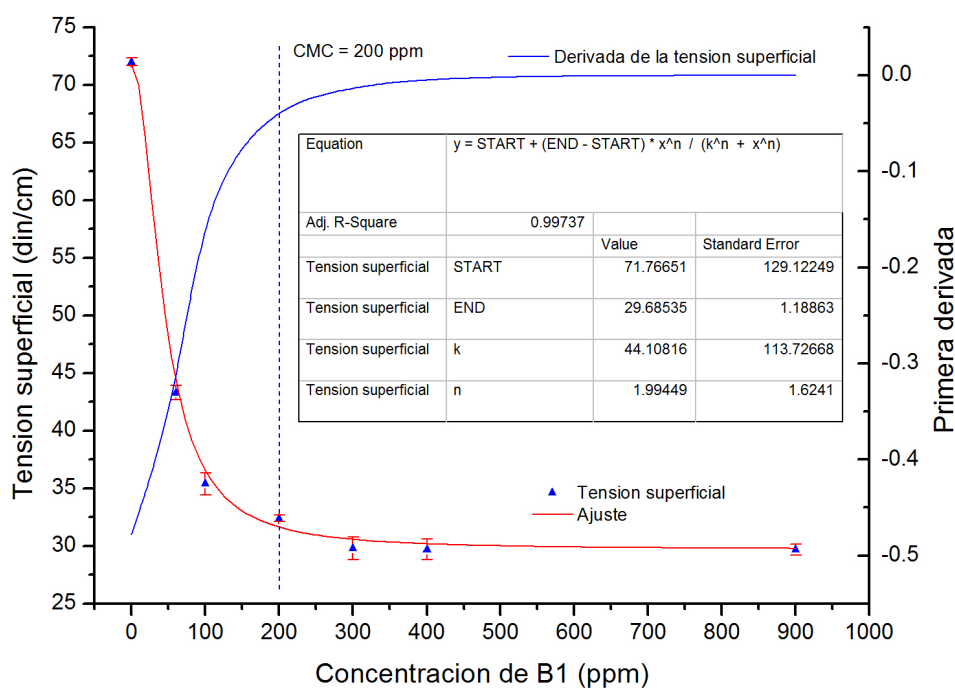


Figura R.1 Determinación de CMC por tensión superficial del biodispersante B1.

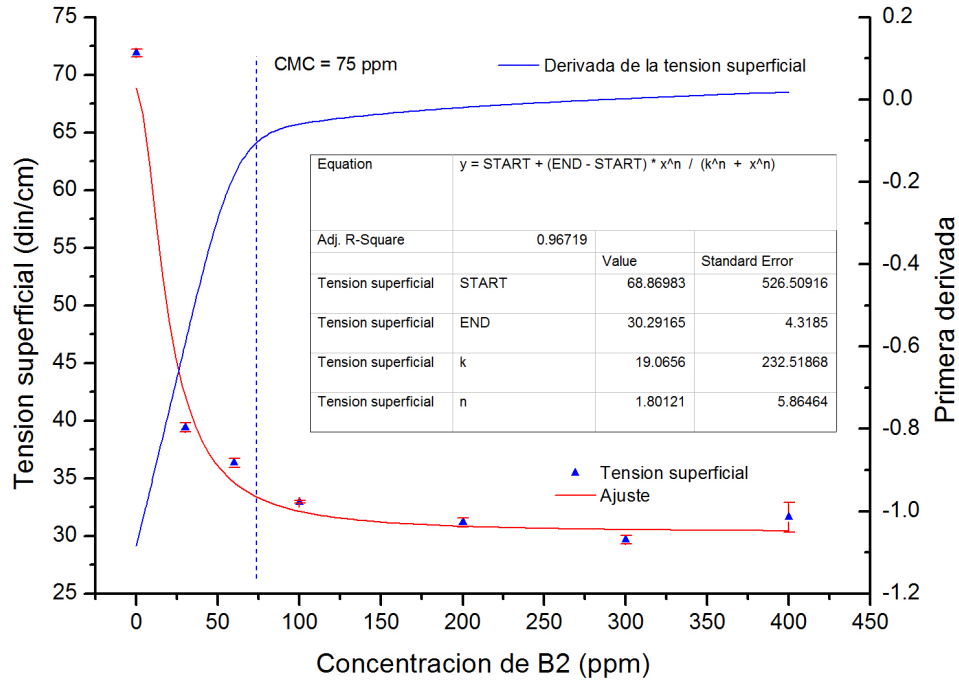


Figura R.2. Determinación de CMC por tensión superficial del biodispersante B2.

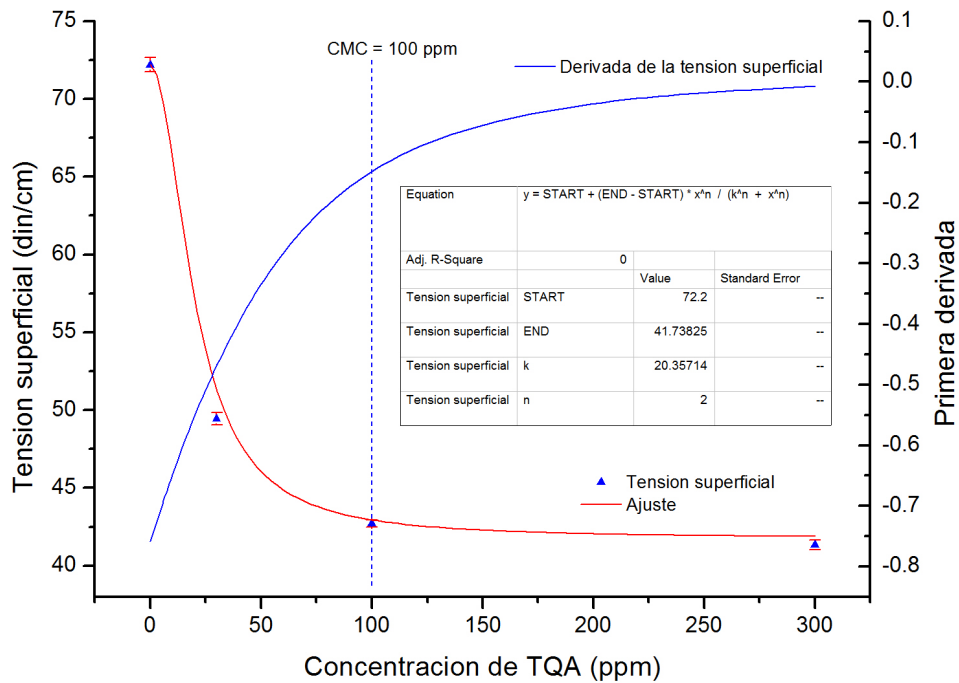


Figura R.3. Determinación de CMC por tensión superficial del dispersante TQA.

En el caso de los estudios por espectrofluorimetría, el centro espectral de masas (CEM) se incrementa a medida que se incrementa la concentración de biodispersante y dispersante hasta un punto máximo en donde el centro espectral de masas se mantiene constante (ver figuras R.4 a R.6). La concentración a la cual el centro espectral de masas se mantiene constante corresponde a la CMC de B1, B2 y TQA. Este comportamiento se muestra en las figuras R.4 a R.6.

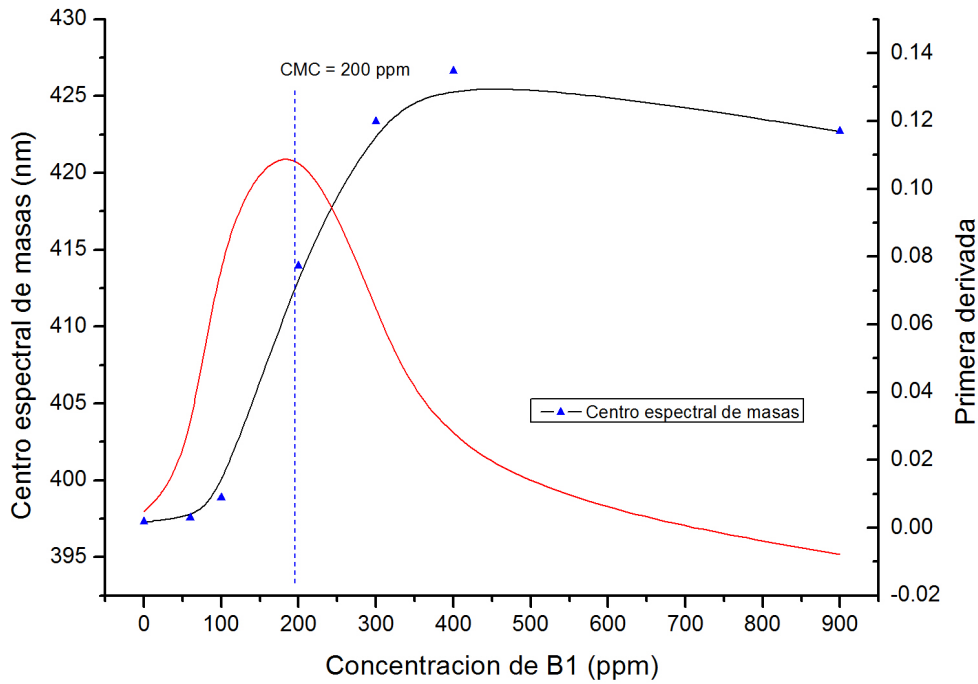


Figura R.4. Determinación de CMC por fluorometría del biodispersante B1.

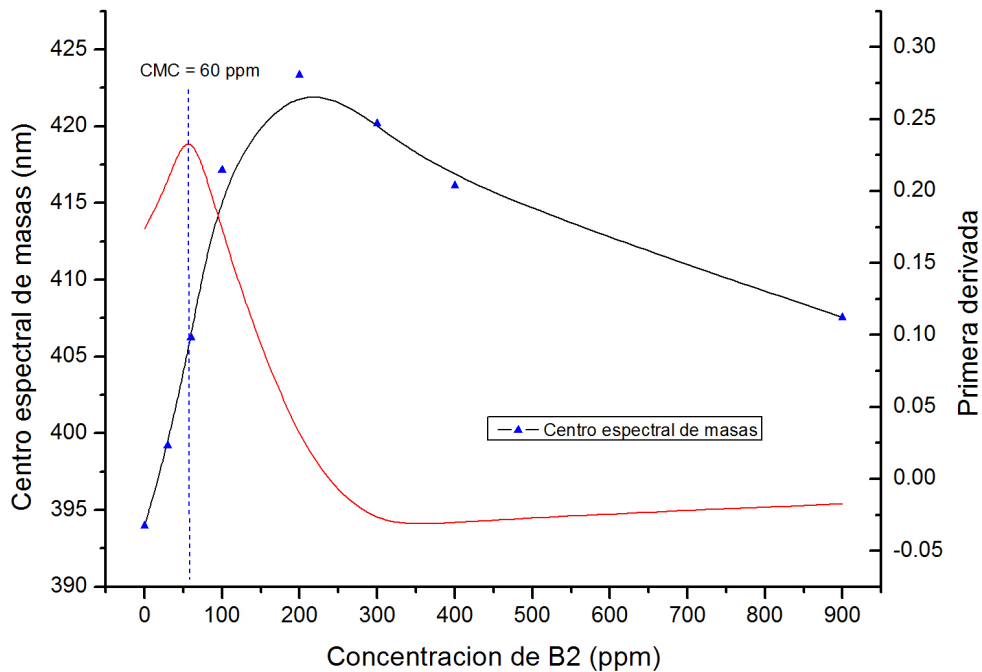


Figura R.5. Determinación de CMC por fluorometría del biodispersante B2.

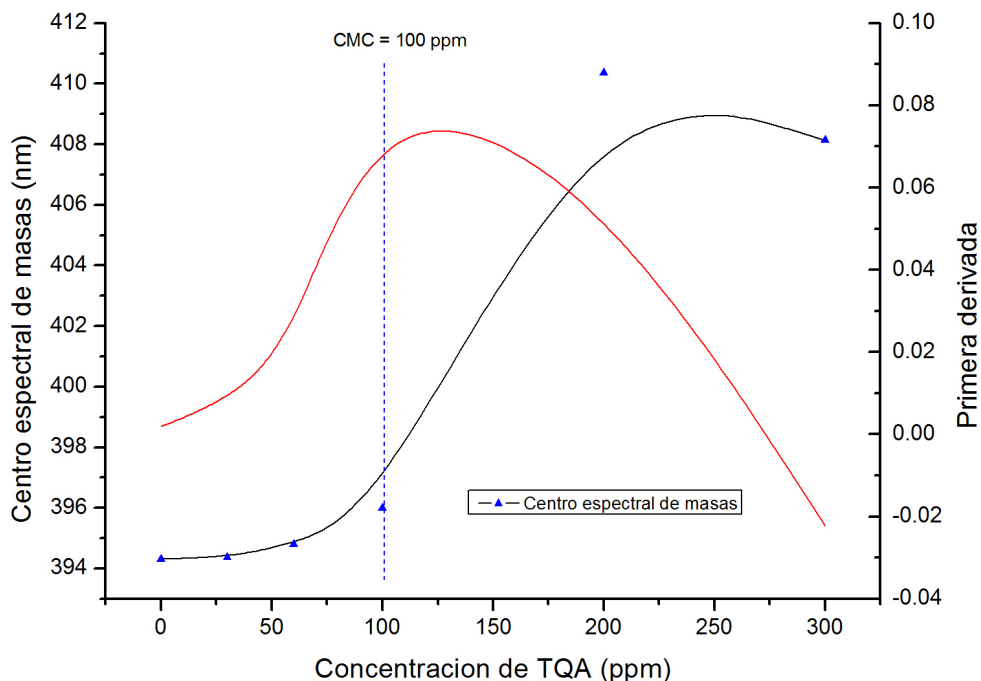


Figura R.6. Determinación de CMC por fluorimetría del dispersante TQA.

Se determinó una concentración micelar crítica de 200, 60-75 y 100 ppm para B1, B2 y TQA, respectivamente, en la tabla 1 se presentan estos resultados. De acuerdo con estos resultados, el biodispersante B2 forma micelas a una menor concentración con respecto al biodispersante B1 y el dispersante TQA. Lo anterior nos indica que la solución acuosa de B2 reduce la tensión superficial hasta un mínimo a una concentración inferior a los otros tensoactivos utilizados y sugiere que se necesitará una menor cantidad del tensoactivo para realizar la eliminación de azufre del catalizador gastado.

Biodispersante	CMC por tensión superficial (ppm)	CMC por fluorimetría (ppm)
B1	200	200
B2	75	60
TQA	100	100

Tabla 1. Concentración micelar crítica (CMC) de biodispersantes determinada mediante tensión superficial y fluorimetría.

La CMC determinada por ambos métodos para B1 y TQA es la misma, mientras que para B2 se determinó una CMC de 75 ppm por tensión superficial y 60 ppm por fluorimetría. El método de tensiometría tiene menor precisión que el método de fluorimetría, sin embargo arroja resultados

similares, por lo que la CMC pudo haber sido determinada únicamente por el método de tensiometría.

Isotermas de adsorción de B1, B2 y TQA sobre el catalizador gastado

Se procedió entonces a determinar las isotermas de adsorción de los biodispersantes y el dispersante sobre el catalizador gastado, de manera que pueda observarse si la adsorción de B1, B2 y TQA influye en la desorción de azufre del catalizador gastado. Usando la curva de calibración de carbono total se relacionó el contenido de carbono en B1, B2 y TQA con la concentración del mismo. Así, se determinó la cantidad de biodispersante B1 y B2 y dispersante TQA que puede adsorberse en el catalizador gastado mediante el contenido de carbono en B1, B2 y TQA. Los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante TQA no contienen carbono inorgánico, sólo contienen carbono orgánico por lo que la concentración de carbono total (orgánico e inorgánico) que se presenta en las figuras R.9, R.10 y R.11 solo corresponde a carbono orgánico. En estas figuras se observa que el TQA tiene mayor contenido de carbono que B1 y B2, mientras que B2 presenta el menor contenido de carbono.

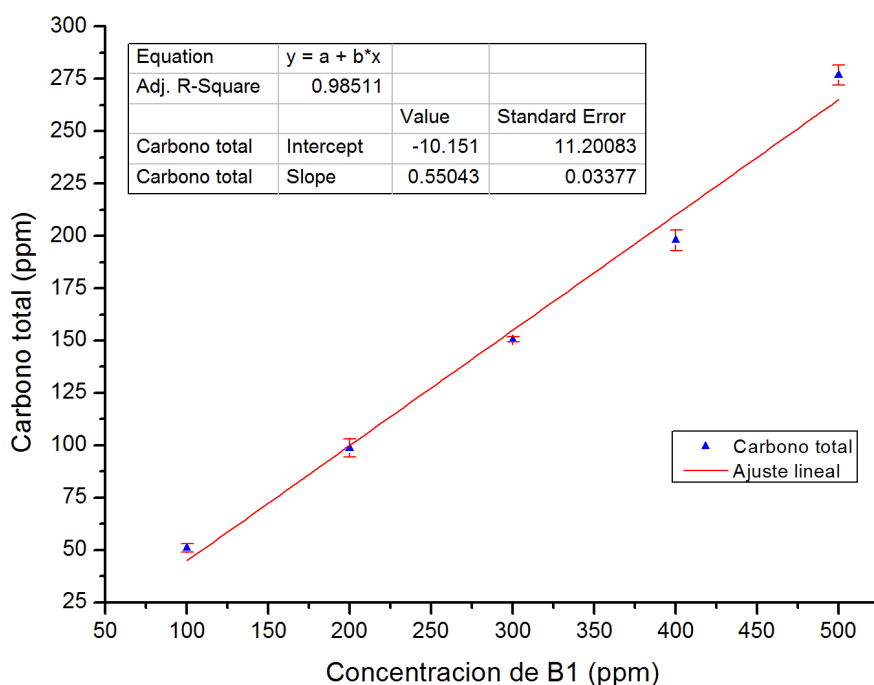


Figura R.9. Contenido de carbono del biodispersante B1.

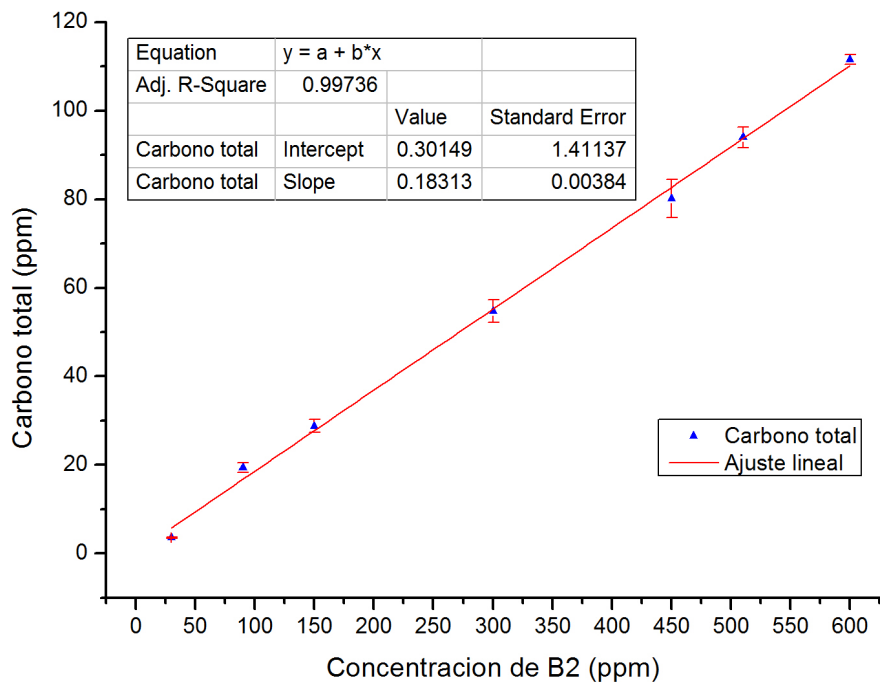


Figura R.10. Contenido de carbono del biodispersante B2.

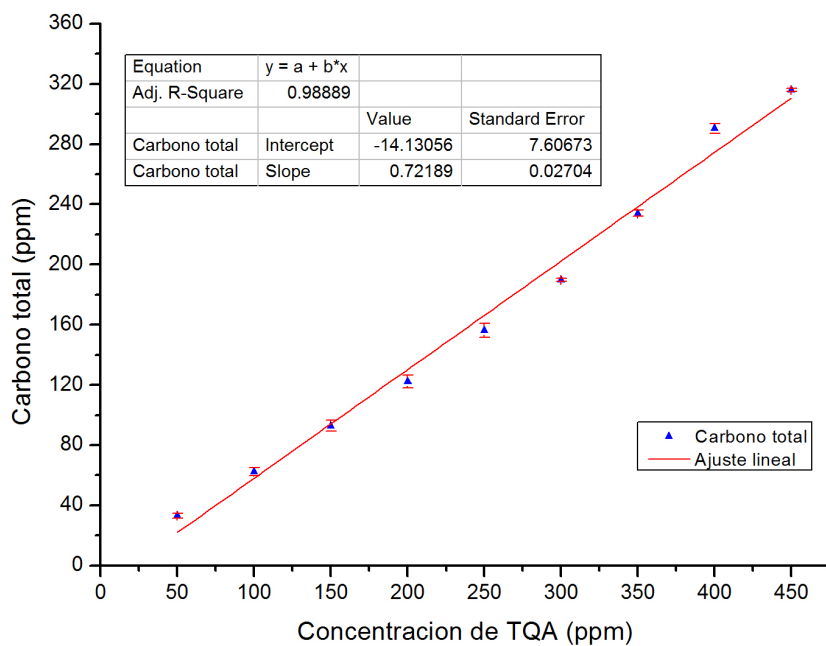


Figura R.11. Contenido de carbono del dispersante TQA.

El conocimiento del contenido de carbono en los biodispersantes y el dispersante, también permitió seguir la cantidad adsorbida de estos en el catalizador con respecto al tiempo. La adsorción de B1, B2 y TQA ocurre en el momento en el que se ponen en contacto con el

catalizador como se muestra en la cinética de adsorción para cada dispersante en las figuras R.12, R.13 y R.14. En el caso de los biodispersantes B1 y B2, el catalizador gastado se satura en alrededor de 10 minutos y no cambia en al menos 100 minutos. En cuanto al dispersante TQA, el catalizador sigue adsorbiendo hasta alcanzar la saturación en 100 minutos de contacto.

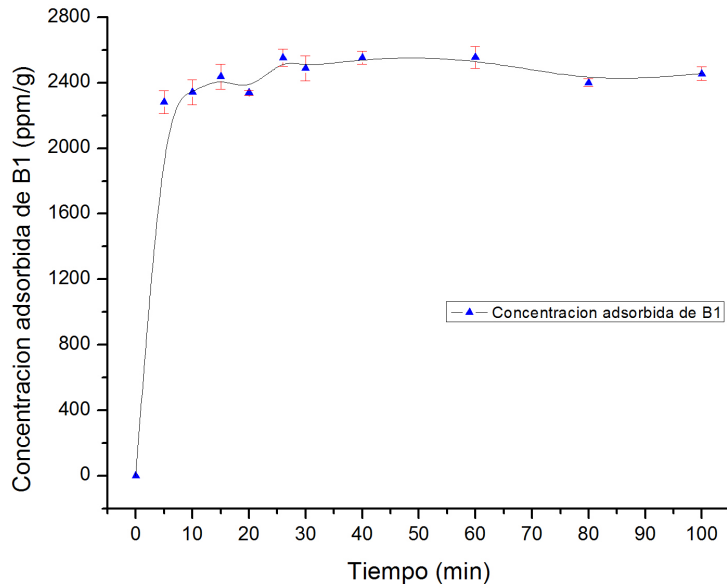


Figura R.12. Cinética de adsorción del biodispersante B1 sobre el catalizador gastado.

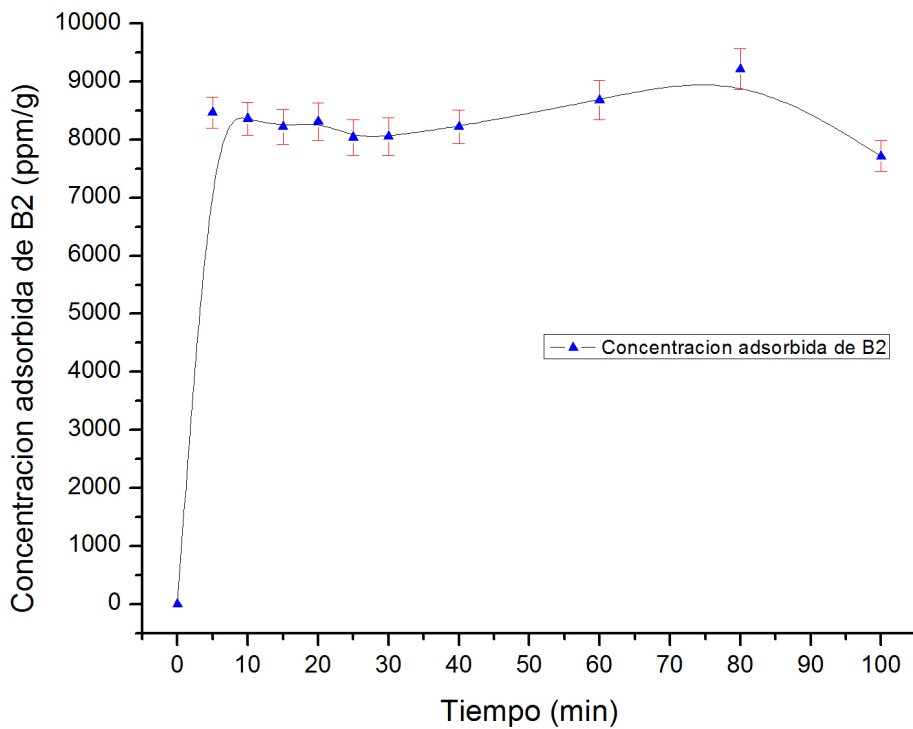


Figura R.13. Cinética de adsorción del biodispersante B2 sobre el catalizador gastado.

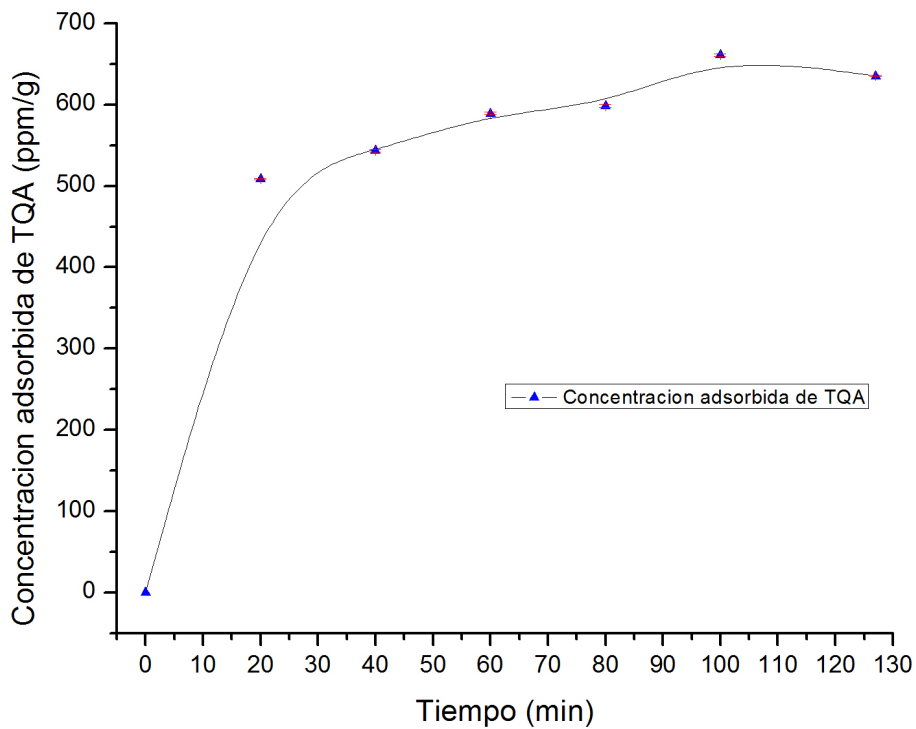


Figura R.14. Cinética de adsorción del dispersante TQA sobre el catalizador gastado.

Conocida la cinética de adsorción de los biodispersantes B1 y B2 y dispersante TQA se determinaron las isotermas de adsorción sobre el catalizador gastado. Las isotermas de adsorción permiten conocer la cantidad de B1, B2 y TQA que puede ser adsorbida por el catalizador. De acuerdo al perfil mostrado por los datos experimentales, éstos se ajustaron al modelo de adsorción de Langmuir como se observa en las Figura R.15, R.16 y R.17. La forma de las isotermas y el ajuste realizado al modelo de Langmuir permite determinar que la adsorción es en una monocapa, es decir, se adsorbe biodispersante y dispersante hasta un punto en el que la superficie del catalizador se satura y ya no puede seguir adsorbiendo.

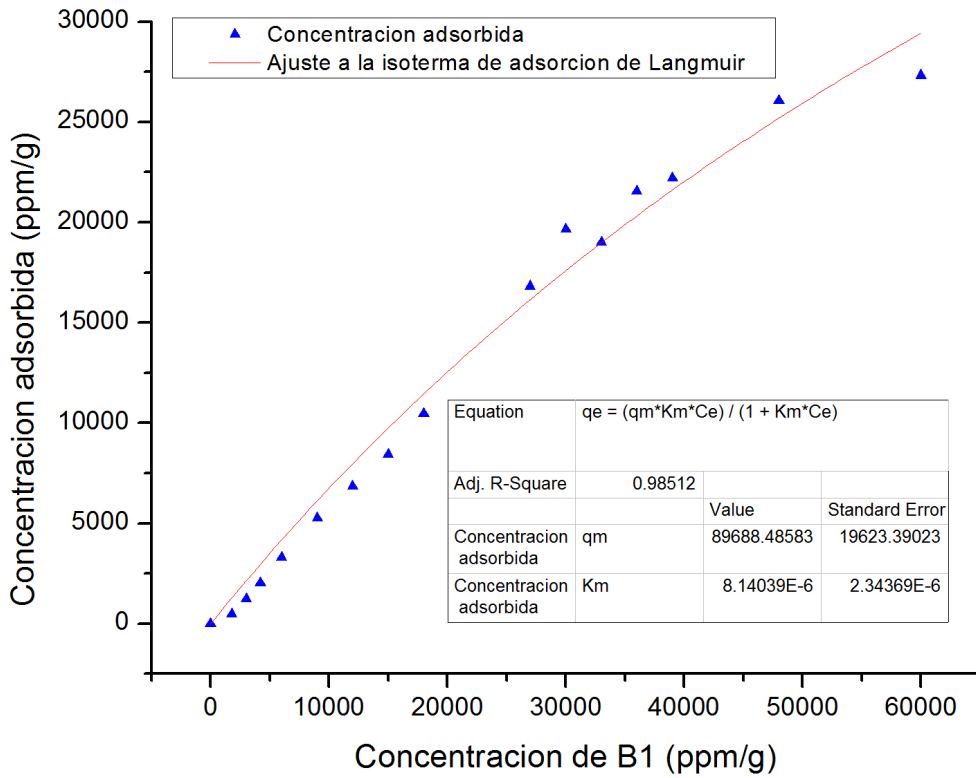


Figura R.15. Isotherma de adsorción del biodispersante B1 sobre el catalizador gastado. Ajuste a la ecuación de Langmuir.

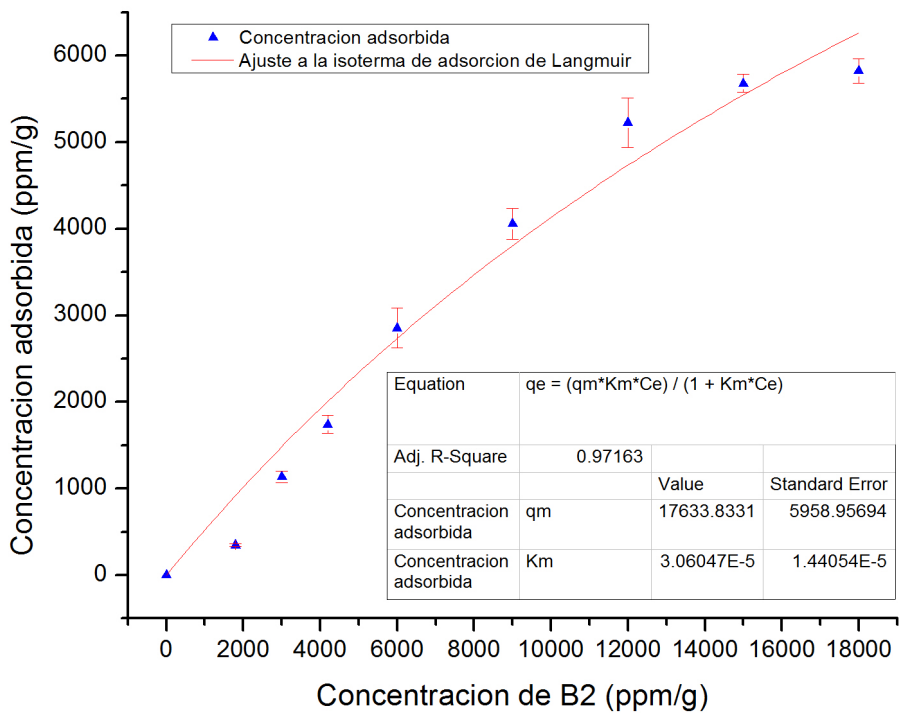


Figura R.16. Isotherma de adsorción del biodispersante B2 sobre el catalizador gastado. Ajuste a la ecuación de Langmuir.

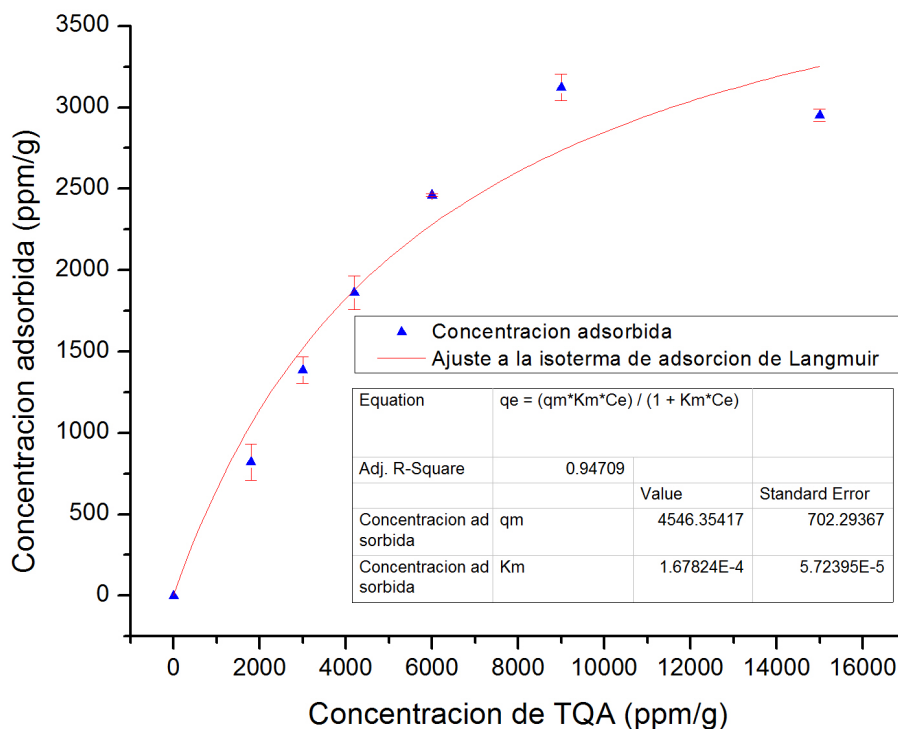


Figura R.17. Isotherma de adsorción del dispersante TQA sobre el catalizador gastado. Ajuste a la ecuación de Langmuir.

De las isothermas de adsorción también se determinó la capacidad de adsorción y la afinidad de B1, B2 y TQA al catalizador gastado. El conocimiento de estos parámetros sirvió en la definición de la cantidad de B1, B2 y TQA a utilizar posteriormente en los ensayos de eliminación de azufre del catalizador gastado. El biodispersante B1 presenta una mayor capacidad de adsorción con respecto a los otros dispersantes utilizados pero la menor afinidad al catalizador, seguido del biodispersante B2 (ver tabla 16). Por otra parte, el dispersante TQA presenta la menor capacidad de adsorción sobre el catalizador gastado pero la mayor afinidad (ver tabla 16).

Dispersante	q_m Capacidad de adsorción (ppm /g cat)	K_m Afinidad (g cat /ppm)	R^2
B1	89,688.48	8.14039×10^{-6}	0.9851
B2	17,633.83	3.06047×10^{-5}	0.9716
TQA	4,546.35	1.67824×10^{-4}	0.9471

Tabla 2. Parámetros de adsorción del dispersante TQA y los biodispersantes B1 y B2 de acuerdo al modelo de Langmuir.

Esto nos indica que la adsorción del dispersante TQA en la superficie del catalizador gastado es más específica que con respecto a la de los biodispersantes B1 y B2. Así, se decidió utilizar la mínima cantidad de B1, B2, y TQA en los ensayos de eliminación de azufre del catalizador gastado pero siguiendo una proporción similar a la capacidad de adsorción determinada. Así, se definió el uso de 5800, 1600 y 1300 ppm, respectivamente.

Contenido de azufre elemental en el catalizador gastado e isoterma de adsorción de azufre sobre catalizador gastado

Luego de realizar las isotermas de adsorción de los biodispersantes sobre el catalizador gastado, se determinó la cantidad de azufre elemental contenida en el catalizador gastado mediante HPLC. La muestra de catalizador gastado de Ti_2O_3 , del primer reactor catalítico de la Planta de Cactus, suministrado por PEMEX PGPB resultó no contener azufre elemental, lo cual no correspondía con muestras anteriores en las que se determinó un contenido de 3.6% en peso de azufre elemental. Esta concentración se estableció como la cantidad de azufre con que debería impregnarse el catalizador gastado para su posterior tratamiento por lotes y continuo con el objeto de realizar la dispersión de azufre.

Posteriormente, se efectuó la cinética y la isoterma de adsorción de azufre sobre el catalizador gastado. Como se observa en la figura R.19, la adsorción de azufre sobre el catalizador es muy lenta comparada con la adsorción de B1, B2 y TQA, requiriendo un tiempo mayor a los 180 minutos para empezar a saturar al catalizador. Este comportamiento nos sugiere que la interacción catalizador gastado con los dispersantes tiene una mayor afinidad que la interacción catalizador gastado con azufre.

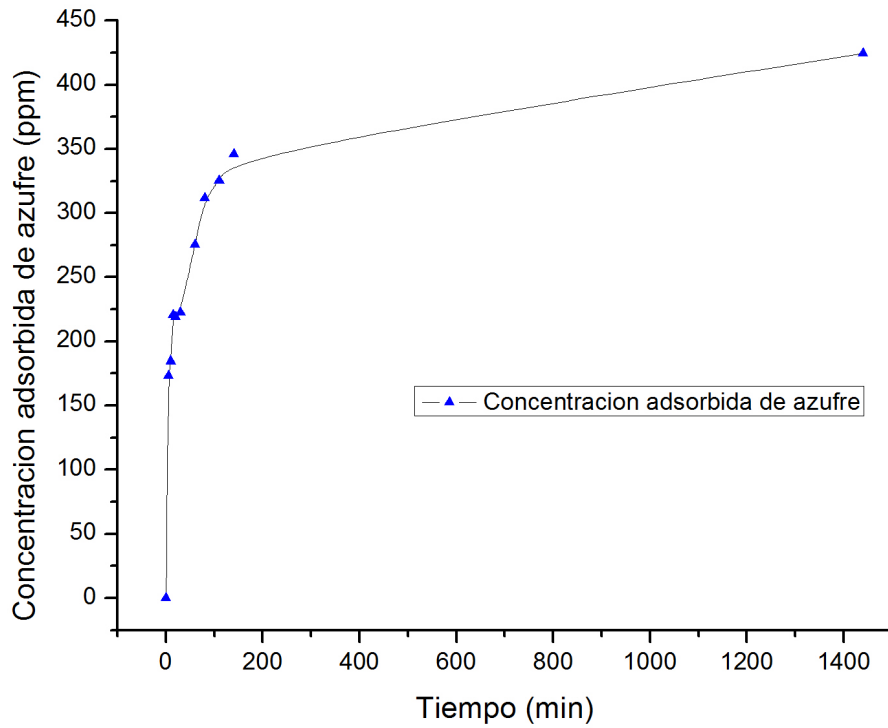


Figura R.19. Cinética de adsorción de azufre sobre catalizador gastado.

La isoterma de adsorción de azufre muestra que el catalizador gastado puede adsorber una gran cantidad de azufre sin que presente la curva característica que indicaría que el catalizador se comienza a saturar de azufre, como se observa en la figura R.20. En los experimentos realizados se adsorbieron hasta 6000 ppm sin que ocurriera la saturación del catalizador. La isoterma se ajustó al modelo de adsorción de Langmuir y se determinó la capacidad de adsorción y la afinidad de azufre al catalizador en la parte lineal de la curva, en la tabla 20 se muestran los resultados.

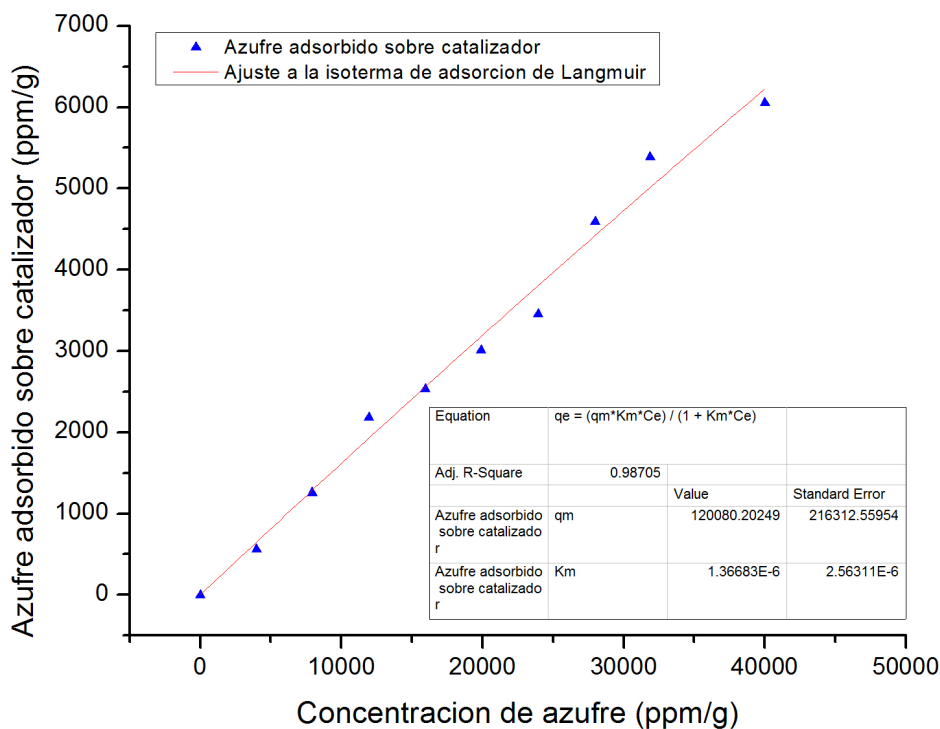


Figura R.20. Isotherma de adsorción de azufre sobre el catalizado gastado, ajuste al modelo de Langmuir.

Adsorbato	q_m Capacidad de adsorción (ppm /g cat)	K_m Afinidad (g cat /ppm)	R^2
Azufre	120,080.2	1.36683×10^{-6}	0.98705

Tabla 3. Ajuste al modelo de Langmuir de la isoterma de adsorción de azufre sobre el catalizador gastado.

El azufre presenta una considerablemente mayor capacidad de adsorción sobre el catalizador que B1, B2 y TQA pero presenta la menor afinidad (ver tabla 16 y 20). La capacidad de adsorción confirma que puede adsorberse 3.6% en peso de azufre en el catalizador, por lo que puede impregnarse el catalizador gastado con esta cantidad de azufre para su posterior tratamiento por lotes y continuo.

Eliminación de azufre del catalizador gastado mediante los dispersantes B1, B2 y TQA

Con toda la información recolectada en los experimentos antes mencionados acerca del comportamiento de B1, B2, TQA y el contenido de azufre en el catalizador se realizó la dispersión de azufre en lotes y en continuo. De la dispersión de azufre por lotes se

determinó que B1 dispersa un 18.28% de azufre del catalizador, B2 15.89% y TQA 18.03% de azufre del catalizador, como se observa en la tabla 4 y la figura R.21.

Ensayo	Biodispersante	TR1 min	TR2 min	Área 1	Área 2	Concentración de azufre (ppm)	Azufre total (mg)	Azufre dispersado (mg)	Azufre dispersado %	Azufre dispersado %
1	B1	4.410	4.417	2209.5	2204.2	325.79	1.8000	0.3258	18.10%	18.28%
2	B1	4.435	4.433	2617.4	2638.1	383.93	1.8000	0.3839	21.33%	
3	B1	4.405	4.407	1863.2	1847.1	277.22	1.8000	0.2772	15.40%	
1	B2	4.419	4.428	1874.6	1867.3	279.40	1.8000	0.2794	15.52%	15.89%
2	B2	4.435	4.418	1897.9	1961.9	287.54	1.8000	0.2875	15.97%	
3	B2	4.411	4.420	1966.5	1947.2	291.26	1.8000	0.2913	16.18%	
1	TQA	4.434	4.420	1944.8	1915.6	287.58	1.8000	0.2876	15.98%	18.03%
2	TQA	4.418	4.432	2118.9	2095.8	312.05	1.8000	0.3121	17.34%	
3	TQA	4.466	4.474	2552.2	2557.9	373.89	1.8000	0.3739	20.77%	

Tabla 4. Azufre dispersado mediante el tratamiento por lotes.

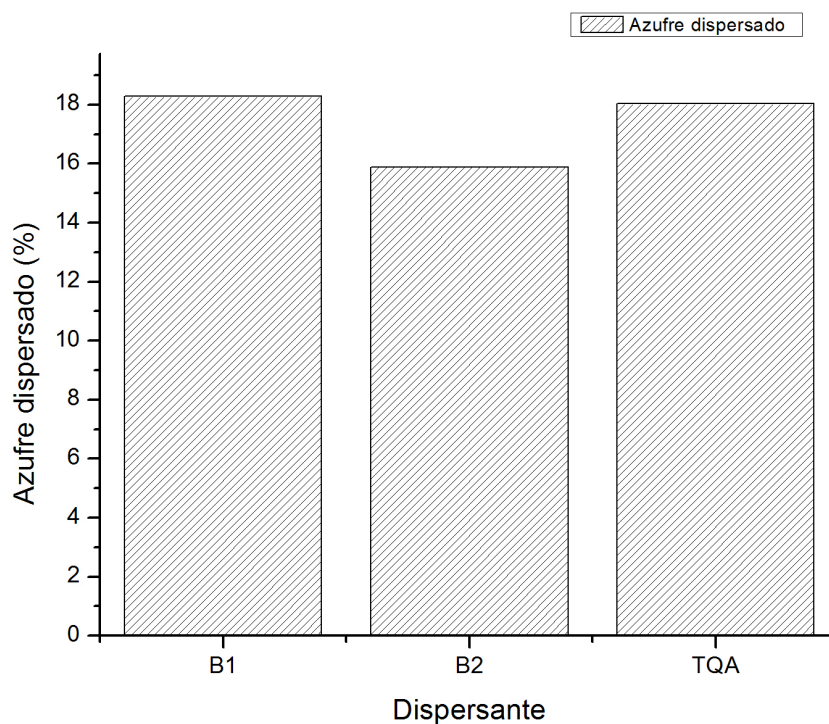


Figura R.21. Eliminación de azufre del catalizador gastado, mediante el tratamiento por lotes, en presencia de B1, B2 y TQA, respectivamente.

El biodispersante B1 dispersa una mayor cantidad de azufre del catalizador, sin embargo requiere una concentración muy alta comparada con B2 y TQA para lograr esta dispersión. Se requiere una concentración de 5800 ppm de B1 para dispersar 18.28% del azufre del catalizador, mientras que solo se requiere una concentración de 1600 ppm de B2 para lograr una dispersión de azufre del catalizador de 15.89%. El porcentaje de azufre dispersado por B2 es muy similar al porcentaje dispersado por B1, pero la concentración de B1 utilizada es 3.6 veces mayor a la de B2.

En el tratamiento en continuo solo se utilizó el biodispersante B2, en este se observó que la cantidad de azufre dispersado del catalizador se va incrementando a medida que pasa el tiempo hasta llegar a un punto máximo en donde la cantidad de azufre dispersada se mantiene constante y ya no puede seguir dispersándose más azufre del catalizador, como se muestra en la tabla 5 y la figura R.22.

Tiempo (min)	Tiempo de retención (min)	Área	Concentración de azufre (ppm)	Azufre dispersado (ppm)	Azufre dispersado (mg)	Azufre dispersado %	Disminución de azufre (mg)
0	0	0	0.00	0.00	0.00	0.00%	180.00
6	5.043	4776.31	598.02	598.02	2.39	1.33%	177.61
12	5.072	2370.32	2967.76	3565.78	14.26	7.92%	165.74
18	5.091	4949.04	6196.44	9762.22	39.05	21.69%	140.95
24	5.075	1898.4	237.69	9999.91	40.00	22.22%	140.00
30	5.095	1050.43	131.52	10131.43	40.53	22.51%	139.47
42	5.084	955.14	119.59	10251.01	41.00	22.78%	139.00

Tabla 5. Azufre dispersado mediante el tratamiento en continuo.

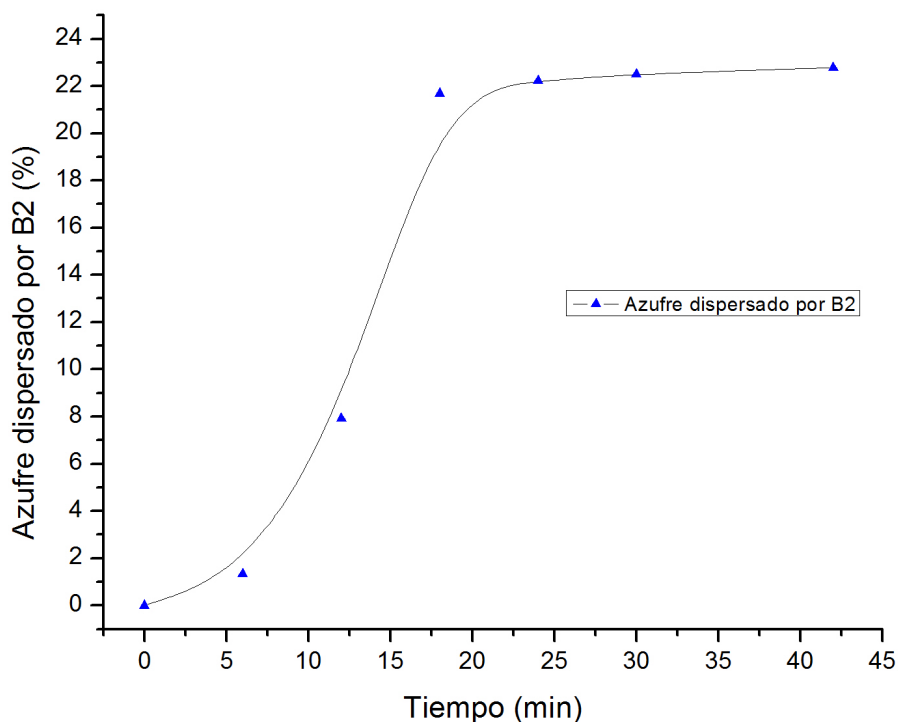


Figura R.22. Eliminación de azufre del catalizador gastado, mediante el tratamiento en continuo, con el biodispersante B2.

Se determinó que el biodispersante B2 dispersa 22.78% de azufre del catalizador. De acuerdo con esto, la cantidad de azufre dispersado del catalizador por el tratamiento en continuo es mayor que la cantidad dispersada por el tratamiento en lotes. El tratamiento por lotes requiere de un procedimiento más complejo para efectuarse y también una mayor cantidad de tiempo comparado con el tratamiento en continuo. El tratamiento en continuo se efectúa de manera más simple y requiere menor cantidad de tiempo para dispersar mayor cantidad de azufre que el tratamiento por lotes.

CONCLUSIONES

Se determinó el valor de la CMC de dos biodispersantes (B1 y B2) y un dispersante químico (TQA) y que corresponde a 200, 60-75 y 100 ppm, respectivamente; mediante las técnicas de tensiometría y espectrofluorometría. Los biodispersantes B1 y B2 reducen en mayor medida la tensión superficial en comparación con el dispersante TQA.

El dispersante TQA tiene mayor contenido de carbono que B1 y B2, mientras que B2 presenta el menor contenido de carbono. La adsorción de B1, B2 y TQA ocurre en el momento en el que se ponen en contacto con el catalizador.

Se determinó que la adsorción de B1, B2 y TQA se ajusta al modelo de Langmuir por lo tanto la adsorción ocurre en unamocapa. El biodispersante B1 presenta una mayor capacidad de adsorción con respecto a los otros dispersantes utilizados (89,688 ppm B1/g catalizador) pero presenta la menor afinidad al catalizador (8.14×10^{-6}). El dispersante TQA presenta la menor capacidad de adsorción sobre el catalizador gastado (4,546 ppm TQA/g catalizador) pero presenta la mayor afinidad (1.68×10^{-4}). La cantidad adsorbida en el catalizador gastado comienza a declinar alrededor de 5800, 1600 y 1300 ppm para los biodispersantes (B1 y B2) y el dispersante (TQA), respectivamente.

El catalizador gastado de Ti_2O del primer reactor catalítico de la Planta de Cactus de Pemex PGPB contiene un 3.6 % en peso de azufre elemental. Esta concentración se estableció como la cantidad de azufre con que debería impregnarse el catalizador gastado en el tratamiento por lotes y continuo.

Se determinó la cantidad de azufre eliminado del catalizador gastado con los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante químico TQA, mediante un tratamiento por lotes. El biodispersante B1 elimina 18.28% de azufre del catalizador, el biodispersante B2 elimina 15.89% y el dispersante TQA elimina 18.03% de azufre del catalizador. El biodispersante B1 elimina la mayor cantidad de azufre del catalizador en comparación con B2 y TQA, sin embargo requiere una concentración muy alta comparada con B2 y TQA para lograr una dispersión de azufre similar.

Se determinó la cantidad de azufre eliminado del catalizador gastado con el biodispersante B2, mediante un tratamiento en continuo. El biodispersante B2 elimina 22.78% de azufre del catalizador gastado. La cantidad de azufre dispersado del catalizador por el tratamiento en continuo es mayor que la cantidad dispersada por el tratamiento en lotes. El tratamiento en continuo se efectúa de manera más simple y requiere menor cantidad de tiempo para eliminar mayor cantidad de azufre del catalizador que el tratamiento por lotes.

El uso de los biodispersantes B1 y B2 y el dispersante químico TQA permite eliminar azufre elemental del catalizador gastado de óxido de titanio del primer reactor catalítico de la planta del proceso Clausde PEMEX PGPB. La eliminación de azufre del catalizador gastado permitirá un mejor manejo y disposición final de este.

REFERENCIAS

- [1] Abascal, D. M. Propiedades de superficie de caseinatos en medio acuoso. *Tesis doctoral*. **2009**, UNAM.
- [2] Aburto, J.; Mendez, A.; Le Borgne, S. Hydrogels as adsorbents of organosulphur compounds currently found in diesel. *Chemical Engineering and Processing*. **2004**, *43*, 1587-1595.
- [3] Bermúdez, C. Coeficientes de actividad a partir de tensión superficial del acetato de metilo, etilo, propilo y butilo en agua a 298.15 K. *Tesis de maestría*. **2010**, UNAM.
- [4] Boon, L.; Pogaku, R. New drop weight analysis for surface tension determination of liquids. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. **2009**, *332*, 112-120.
- [5] Castellan G. Fisicoquímica. 2 ed, **1987**, Ed. Addison-Wesley, México.
- [6] Chun, S. W.; Jang, J. Y. Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₂/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **1998**, *16*, 235-243.
- [7] El-Bishtawi, R.; Haimour, N. Claus recycle with double combustion process. *Fuel Processing Technology*. **2004**, *86*, 245-260.
- [8] Elsner, M.; Menge, M.; Müller, C.; Agar, D. The Claus Process: teaching an old dog new tricks. *Catalysis Today*. **2003**, *79-80*, 487-494.
- [9] Gargurevich, I. A. Hydrogen sulfide combustion: relevant issues under Claus furnace conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7706-7729.
- [10] Gary, J. H.; Handwerk, G. E. Petroleum refining technology and economics. 4 ed, **2001**, Ed. Marcel Dekker, USA.
- [11] Hurse, T. J.; Abeydeera, W. P. P. Quantification of sulfur and sulfur-containing compounds in wastewaters by means of a combination of liquid chromatographic methods. *Journal of Chromatography A*. **2002**, *942*, 201-210.
- [12] Levine, I. N. Fisicoquímica. 5 ed, **2004**, Ed. McGraw-Hill, España.
- [13] Nelson, W. L. Petroleum refinery engineering. 4 ed, **1958**, Ed. McGraw-Hill, USA.

- [14] Piéplu, A.; Saur, O.; Lavalley, J. C. Claus catalysis and H₂S selective oxidation. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. **1998**, *40*, 409-450.
- [15] Rethmeier, J.; Rabenstein, A. Detection of traces of oxidized and reduced sulfur compounds in small samples by combination of different high-performance liquid chromatography methods. *Journal of Chromatography A*. **1997**, *760*, 295-302.
- [16] Signor, S.; Manenti, F. Sulfur recovery units: adaptive simulation and model validation on an industrial plant. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 5714-5724.
- [17] Sitja, C. Modelaje y simulación del proceso Claus de recuperación de azufre. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*. **1990**, *22*, 29-37.
- [18] Treybal, R. E.; Operaciones de transferencia de masa. 2 ed, **2007**, Ed. McGraw-Hill, México.
- [19] Zacheria, G. Poisoning and regeneration of Claus alumina catalysts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **1978**, *56*, 711-715.

ANEXO

Biodispersante [B1] (ppm)	Ensayo 1 (din/cm)	Ensayo 2 (din/cm)	Ensayo 3 (din/cm)	Ensayo 4 (din/cm)	Ensayo 5 (din/cm)	Promedio (din/cm)	Desviación Estándar
0	71.6	72.1	72.4	71.9	-	72.00	0.3366
60	42.6	42.8	43.9	43.2	44.0	43.30	0.6324
100	35.6	35.2	36.9	34.7	34.5	35.38	0.9523
200	32.5	32.8	32.0	32.3	32.4	32.40	0.2915
300	29.1	29.5	31.5	29.8	29.1	29.80	0.9949
400	30.6	28.6	30.3	28.9	30.1	29.70	0.8916
900	30.0	29.1	29.9	-	-	29.67	0.4932

Tabla I. Tensión superficial del biodispersante B1 en función de la concentración.

Biodispersante [B2] (ppm)	Ensayo 1 (din/cm)	Ensayo 2 (din/cm)	Ensayo 3 (din/cm)	Ensayo 4 (din/cm)	Ensayo 5 (din/cm)	Promedio (din/cm)	Desviación Estándar
0	72.2	71.7	71.9	71.5	72.3	71.92	0.3346
30	39.3	39.4	39.6	38.9	39.9	39.42	0.3701
60	36.4	36.8	35.7	36.3	36.5	36.34	0.4037
100	32.8	32.9	33.1	32.9	33.0	32.94	0.1140
200	31.0	31.8	31.0	30.8	31.3	31.18	0.3898
300	29.6	30.0	29.1	29.8	29.9	29.68	0.3563
400	29.9	33.0	32.0	31.6	-	31.625	1.2919

Tabla II. Tensión superficial del biodispersante B2 en función de la concentración.

Dispersante [TQA] (ppm)	Ensayo 1 (din/cm)	Ensayo 2 (din/cm)	Ensayo 3 (din/cm)	Ensayo 4 (din/cm)	Promedio (din/cm)	Desviación Estándar
0	71.5	72.4	72.5	72.4	72.20	0.4690
30	49.4	48.9	49.8	49.7	49.45	0.4041
100	42.8	42.4	42.9	42.7	42.70	0.2160
300	41.5	41.3	40.9	41.6	41.325	0.3095

Tabla III. Tensión superficial del dispersante TQA en función de la concentración.

[B1] (ppm)	Centro espectral de masas (nm)	Primera derivada
0	397.29	0.00472
60	397.58	0.01864
100	398.88	0.09174
200	413.97	0.12246
300	423.37	0.06343
400	426.66	0.01249
900	422.71	-0.00789

Tabla IV. Centro espectral de masas del biodispersante B1 en función de la concentración.

[B2] (ppm)	Centro espectral de masas (nm)	Primera derivada
0	393.98	0.17398
30	399.19	0.20447
60	406.25	0.25368
100	417.14	0.16718
200	423.34	0.01528
300	420.19	-0.03611
400	416.11	-0.02898
900	407.54	-0.01714

Tabla V. Centro espectral de masas del biodispersante B2 en función de la concentración.

[TQA] (ppm)	Centro espectral de masas (nm)	Primera derivada
0	394.31	0.00190
30	394.36	0.00827
60	394.80	0.02223
100	395.99	0.08676
200	410.37	0.06070
300	408.14	-0.02231

Tabla VI. Centro espectral de masas del dispersante TQA en función de la concentración.

[Carbono orgánico] (ppm)	Área	[Carbono inorgánico] (ppm)	Área
0	102	0	0
50	2224	50	2855
100	4511	100	5448
150	6681	150	7984
200	8781	200	10615
250	10098	250	13062
300	10995	300	15497
350	15217	350	17770
400	19063	400	20017
450	19415	450	22164
500	21205	500	24686

Tabla VII. Curvas de calibración de carbono orgánico e inorgánico.

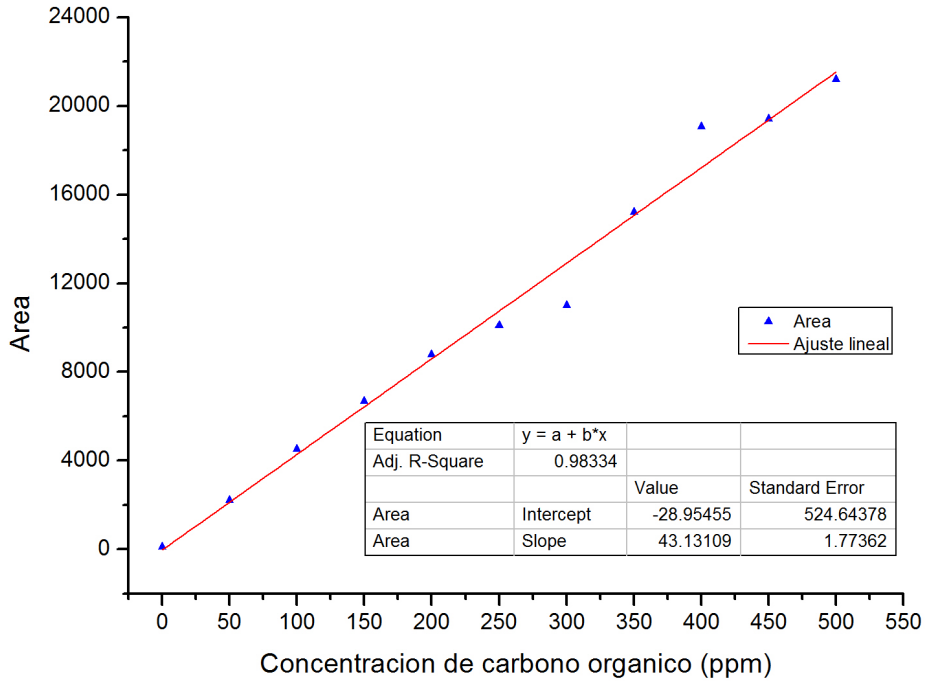


Figura R.7. Curva de calibración de carbono orgánico mediante el uso de biftalato de potasio.

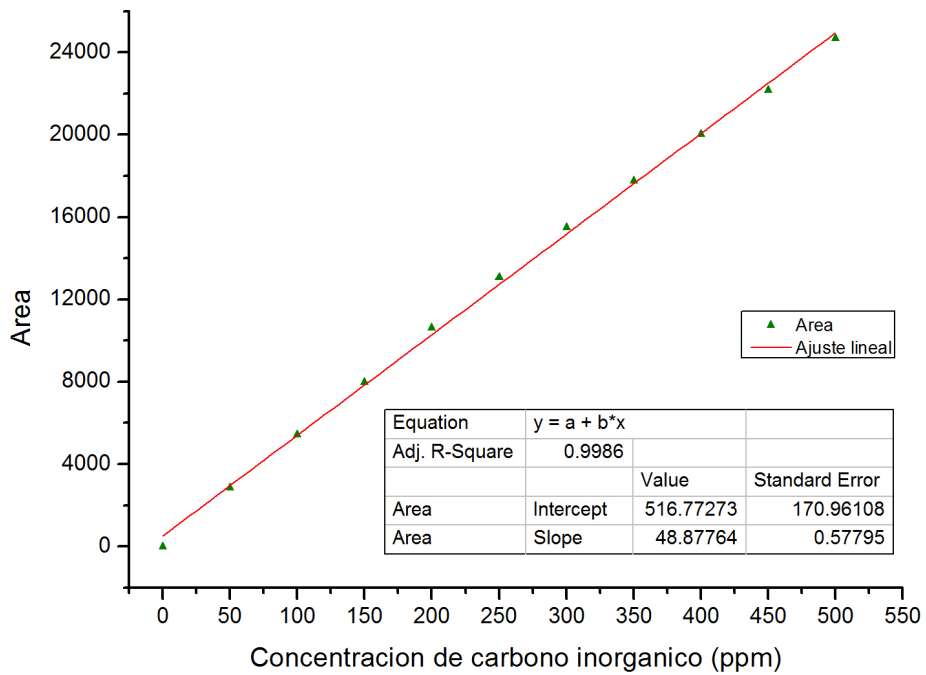


Figura R.8. Curva de calibración de carbono inorgánico mediante el uso de la mezcla bicarbonato y carbonato de sodio anhidro.

Biodispersante [B1] (ppm)	Carbono total (ppm)	Desviación estándar
100	51.08	2.004
200	98.71	4.335
300	150.50	1.210
400	197.90	4.908
500	276.70	4.774

Biodispersante [B2] (ppm)	Carbono total (ppm)	Desviación estándar
30	3.57	0.165
90	19.38	1.080
150	28.78	1.477
300	54.75	2.542
450	80.10	4.318
510	93.99	2.348
600	111.60	1.103

Dispersante [TQA] (ppm)	Carbono total (ppm)	Desviación estándar
50	33.14	1.635
100	62.32	2.687
150	92.81	3.606
200	122.30	4.272
250	156.30	4.768
300	189.70	1.072
350	234.10	2.139
400	290.40	3.126
450	316.00	1.091

Tabla VIII. Contenido de carbono en biodispersantes.

Tiempo (min)	Masa de catalizador (g)	Carbono total (ppm)	Concentración en solución del biodispersante B1 (ppm)	Concentración adsorbida del biodispersante B1 (ppm/g)	Desviación Estándar
0	0.0000	170.3	327.84	0.00	0.000
5	0.0500	107.5	213.74	2281.85	70.132
10	0.0501	105.7	210.47	2342.57	75.418
15	0.0500	103.2	205.93	2438.09	76.308
20	0.0500	105.9	210.84	2339.99	15.038
26	0.0500	100.0	200.12	2554.37	53.233
30	0.0500	101.8	203.39	2488.96	77.113
40	0.0500	100.0	200.12	2554.37	39.694
60	0.0501	99.8	199.72	2557.24	67.121
80	0.0501	104.1	207.57	2400.59	23.152
100	0.0500	102.7	205.02	2456.26	40.419

Tabla IX. Cinética de adsorción del biodispersante B1 sobre el catalizador gastado.

Tiempo (min)	Masa de catalizador (g)	Carbono total (ppm)	Concentración en solución del biodispersante B2 (ppm)	Concentración adsorbida del biodispersante B2 (ppm/g)	Desviación Estándar
0	0.0000	170.050	926.93	0	0
5	0.0501	92.415	502.58	8470.05	266.45
10	0.0500	98.100	507.86	8364.55	283.21
15	0.0501	94.695	515.02	8221.62	298.53
20	0.0503	96.075	510.47	8312.51	321.70
25	0.0502	113.900	524.10	8040.40	307.75
30	0.0500	95.970	523.39	8054.75	325.99
40	0.0502	97.120	514.97	8222.63	287.54
60	0.0502	90.375	491.86	8683.98	337.96
80	0.0500	85.815	465.02	9219.68	353.18
100	0.0501	109.900	540.32	7716.78	268.57

Tabla X. Cinética de adsorción del biodispersante B2 sobre el catalizador gastado.

Tiempo (min)	Masa de catalizador (g)	Carbono total (ppm)	Concentración en solución del dispersante TQA (ppm)	Concentración adsorbida del dispersante TQA (ppm/g)	Desviación Estándar
0	0.0000	320.475	463.513	0	0
20	0.0501	302.074	438.024	508.75	0.78653
40	0.0502	300.814	436.278	543.61	1.49063
60	0.0503	299.159	433.986	589.35	1.53992
80	0.0502	298.818	433.513	598.80	1.86223
100	0.0509	296.556	430.380	661.33	1.35355
127	0.0497	297.491	431.675	635.49	0.81001

Tabla XI. Cinética de adsorción del dispersante TQA sobre el catalizador gastado.

Concentración (ppm/g)	Masa de catalizador (g)	Carbono total (ppm)	Concentración en solución (ppm)	Concentración adsorbida (ppm/g)	Desviación Estándar
1800	0.05	26.17	65.9866	480.2682	12.7968
3000	0.05	38.16	87.7696	1244.6088	48.3036
4200	0.05	49.55	108.4625	2030.7505	71.4759
6000	0.05	64.14	134.9690	3300.6195	125.9217
9000	0.05	92.26	186.0564	5278.8729	169.8783
12000	0.05	130.9	256.2560	6874.8796	236.6555
15000	0.05	169.9	327.1097	8457.8057	66.7564
18000	0.05	197.3	376.8890	10462.2204	228.8114
27000	0.05	59.85	508.7005	16825.9906	602.4745
30000	0.05	60.79	515.5315	19689.3701	2337.5256
33000	0.05	86.03	698.9517	19020.9654	644.2763
36000	0.05	89.11	721.3342	21573.3154	1564.4346
39000	0.05	105.2	838.2610	22234.7801	901.8613
48000	0.05	140.6	1095.5144	26089.7117	247.1657
60000	0.05	214.6	1633.2758	27334.4839	4512.8647

Tabla XII. Isotherma de adsorción de B1 sobre el catalizador.

Concentración (ppm/g)	Masa de catalizador (g)	Carbono total (ppm)	Concentración en solución (ppm)	Concentración adsorbida (ppm/g)	Desviación Estándar
1800	0.05	13.6	72.6179	347.6427	12.6660
3000	0.05	17.38	93.2589	1134.8212	64.8441
4200	0.05	22.82	122.9646	1740.7077	104.5798
6000	0.05	29.1	157.2572	2854.8561	230.1544
9000	0.05	45.54	247.0295	4059.4103	178.6354
12000	0.05	62.31	338.6038	5227.9244	286.3570
15000	0.05	85.64	465.9996	5680.0076	104.6596
18000	0.05	111.8	608.8490	5823.0208	142.2942

Tabla XIII. Isotherma de adsorción de B2 sobre el catalizador.

Concentración (ppm/g)	Masa de catalizador (g)	Carbono total (ppm)	Concentración en solución (ppm)	Concentración adsorbida (ppm/g)	Desviación Estándar
1800	0.05	21.22	48.9695	820.6109	112.6116
3000	0.05	44.13	80.7056	1385.8882	80.5530
4200	0.05	70.25	116.8884	1862.2322	103.4632
6000	0.05	113.6	176.9391	2461.2182	9.2772
9000	0.05	198	293.8544	3122.9118	81.7477
15000	0.05	94.59	602.4218	2951.5649	36.7892

Tabla XIV. Isotherma de adsorción de TQA sobre el catalizador.

Concentración de azufre (ppm)	Tiempo de retención (min)	Área
100	4.454	730.57
300	4.447	2569.70
400	4.447	3470.00
500	4.463	4507.70
600	4.450	5322.20
700	4.449	6376.20
800	4.448	7314.60
900	4.462	8488.20
1000	4.458	8814.10

Tabla XV. Curva de calibración de azufre elemental.

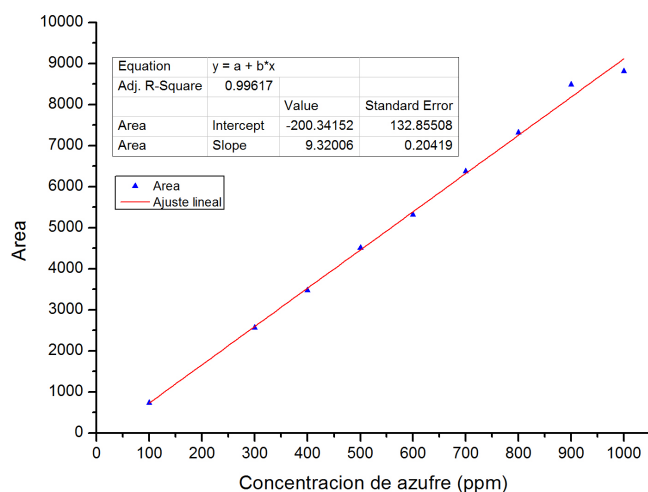


Figura R.18. Curva de calibración de azufre.

Tiempo (min)	T _R 1 (min)	T _R 2 (min)	Área 1	Área 2	Área prom.	Área Desviación Estándar	Concentración de azufre (ppm)	Azufre en solución (mg)	Azufre adsorbido (mg)	Concentración de azufre adsorbida (ppm)
0	4.304	4.306	8289.4	8294.1	8291.75	3.3234	911.1587	18.2232	0.0000	0.0000
5	4.311	4.318	6890.5	6807.7	6849.10	58.5484	756.3696	14.8248	3.3983	173.3842
10	4.328	4.335	6944.6	6904.9	6924.75	28.0721	764.4864	14.6781	3.5450	184.6372
15	4.348	4.356	6806.4	6752.4	6779.40	38.1838	748.8911	14.0792	4.1440	220.4266
20	4.359	4.360	7001.9	6972.2	6987.05	21.0011	771.1709	14.1895	4.0336	219.2190
30	4.362	4.370	7127.8	7190.0	7158.90	43.9820	789.6096	14.2130	4.0102	222.7890
60	4.389	4.396	7131.7	7078.0	7104.85	37.9716	783.8103	13.4815	4.7416	275.6766
80	4.401	4.406	6941.8	7069.5	7005.65	90.2975	773.1666	12.9892	5.2340	311.5461
110	4.408	4.411	7128.2	7121.2	7124.70	4.9497	785.9401	12.8894	5.3338	325.2291
140	4.418	4.422	7116.5	7265.9	7191.20	105.6418	793.0752	12.6892	5.5340	345.8732
1440	4.390	4.394	6741.3	6717.0	6729.15	17.1827	743.4995	11.5986	6.6246	424.6526

Tabla XVI. Cinética de adsorción de azufre sobre catalizador.

Concentración de azufre (ppm)	Peso del catalizador (mg)	Tiempo de retención 1 (min)	Tiempo de retención 2 (min)	Área 1	Área 2	Área promedio	Área desviación estándar	Concentración de azufre (ppm)
200	50.3	4.428	4.429	1393.1	1404.9	1399.00	8.3439	171.6021
400	50.4	4.426	4.43	2936.6	2937.4	2937.00	0.5657	336.6225
600	50.2	4.433	4.434	4355.7	4384.6	4370.15	20.4354	490.3929
800	50.1	4.436	4.437	6056.7	6089.0	6072.85	22.8395	673.0849
1000	50.2		4.443		7711.5	7711.50		848.9046
1200	50.1		4.443		9369.2	9369.20		1026.7682
2000	50.0	4.450	4.484	7641.6	7775.1	7708.35	94.3988	848.5666

Concentración de azufre (ppm/mg)	Azufre adsorbido (ppm)	Azufre sobre catalizador (g/g)	Concentración adsorbida de azufre (ppm/mg)
3.9761	28.3979	0.282%	0.5646
7.9365	63.3775	0.629%	1.2575
11.9522	109.6071	1.092%	2.1834
15.9681	126.9151	1.267%	2.5332
19.9203	151.0954	1.505%	3.0099
23.9521	173.2318	1.729%	3.4577
40.0000	302.8668	3.03%	6.0573

Tabla XVII. Isotherma de adsorción de azufre sobre el catalizador.