



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE
MEXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE TiO_2
OBTENIDO A PARTIR DE CATALIZADOR GASTADO DEL
PROCESO CLAUS MODIFICADO**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

ALBERTO JAVIER MARTÍNEZ JIMÉNEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. LUIS CEDEÑO CAERO
VOCAL: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA
SECRETARIO: DR. ROBERTO GARCÍA DE LEÓN
1er. SUPLENTE: DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALON
2º SUPLENTE: DRA. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO DEL INSTITUTO
MEXICANO DEL PETRÓLEO**

ASESOR DEL TEMA: DR. ROBERTO GARCÍA DE LEÓN

FIRMA

SUSTENTANTE: ALBERTO JAVIER MARTÍNEZ JIMÉNEZ

FIRMA

ÍNDICE GENERAL

Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	V
Antecedentes	VI
Resumen	VIII
Objetivos.....	IX

Cápítulo 1

1 Marco teórico	1
1.1 El proceso Claus Modificado	1
1.2 Catalizadores Claus	7
1.2.1 Propiedades del catalizador Claus	9
1.2.2 Desactivación en el proceso Claus.....	12
1.3 Óxido de titanio (TiO ₂)	15
1.3.1 Producción industrial de TiO ₂	16
1.3.2 Síntesis a nivel laboratorio.....	18

Cápítulo 2

2 Desarrollo experimental: Síntesis, Caracterización y Evaluación	23
2.1 Obtención de oxisulfato de titanio (TiOSO ₄)	24
2.2 Síntesis de TiO ₂	26
2.2.1 Hidrólisis térmica	26
2.2.2 Añejamiento	28
2.2.3 Tratamiento Hidrotérmico	29
2.3 Técnicas de Caracterización	30
2.3.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	31
2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)	31
2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	32

2.3.4	Adsorción-desorción de nitrógeno	33
2.3.5	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier	35
2.3.6	Microcalorimetría de adsorción	37
2.4	Evaluación catalítica	38
2.4.1	Balance de materia	40
2.4.2	Reacción Claus	42
2.4.3	Reacción de hidrólisis de sulfuros.....	43
2.4.4	Reacciones conjuntas (Claus + hidrólisis de sulfuros)	44
Cápitilo 3		
3	Discusión de Resultados.....	46
3.1	Composición química	46
3.1.1	Identificación de la composición del catalizador fresco y su cambio con el tiempo de operación.	46
3.1.2	Composición química de los catalizadores sintetizados.....	48
3.2	Estructura cristalina.....	49
3.2.1	Fases cristalinas en el catalizador comercial	49
3.2.2	Fase cristalina en los catalizadores sintetizados	51
3.2.3	Estimación del tamaño de cristal.....	52
3.2.4	Estabilidad térmica de fase cristalina.....	53
3.3	Análisis por microscopía electrónica de transmisión	57
3.3.1	Morfología y tamaño de cristal.....	57
3.3.2	Cristalinidad.....	60
3.4	Propiedades texturales.....	62
3.4.1	Isotermas de adsorción	63
3.4.2	Distribución del diámetro de poro	65
3.5	Propiedades ácido-base.....	66
3.5.1	Acidez por adsorción de piridina	66
3.5.2	Basicidad por adsorción de CO ₂	70

3.5.3	Basicidad por microcalorimetría de adsorción	75
3.6	Evaluación catalítica	76
3.6.1	Reacción Claus	76
3.6.2	Reacción de hidrólisis de sulfuros.....	78
3.6.3	Reacciones conjuntas (Claus + Hidrólisis de sulfuros).....	80
3.7	Efecto del tiempo de añejamiento y tratamiento hidrotérmico sobre las propiedades del catalizador	84
Conclusiones.....		87
Referencias.....		89

Índice de Figuras

Figura 1.1	Esquema simplificado del proceso Claus Modificado.....	5
Figura 1.2	Conversión al equilibrio calculada para cantidades estequiométricas de ácido sulfhídrico y aire.	6
Figura 1.3	Esquema de diferentes estados en la formación y crecimiento de partículas a partir de la dispersión de un monómero....	13
Figura 1.4	Estructuras cristalinas rutilo y anatasa del TiO ₂	16
Figura 2.1	Metodología general de experimentación.	23
Figura 2.2	Diagrama para la obtención de la disolución de TiOSO ₄	25
Figura 2.3	Diagrama para la síntesis de TiO ₂ por el método de hidrólisis térmica.	27
Figura 2.4	Diagrama para la síntesis de TiO ₂ por el método de añejamiento.	29
Figura 2.5	Diagrama para la síntesis de TiO ₂ por el método de tratamiento hidrotérmico.....	30
Figura 2.6	Diagrama de flujo e instrumentación de la unidad de microreacción.	39
Figura 2.7	Pantalla de control del Software Honeywell para el control de la Unidad de Microreacción.	40
Figura 3.1	Difractograma obtenido por DRX del catalizador comercial fresco y gastado.....	50

Figura 3.2 Difractograma de los catalizadores sintetizados.	52
Figura 3.3 Difractograma de muestras calcinadas a 900 °C para estudio de estabilidad térmica de la fase anatasa.....	54
Figura 3.4 Crecimiento del cristal de anatasa en Cat F y Cat PA(24hrs)	56
Figura 3.5 Imágenes de a) Cat F, b) Cat HT c) Cat PA y c) Cat HDT obtenidas por TEM a 1.5, 0.75, 0.4 y 1 μm.	57
Figura 3.6 Imágenes de a) Cat F b) Cat HT c) Cay PA y d) Cat HDT obtenidas por TEM a 90, 120, 230 y 150 nm.	58
Figura 3.7 Histogramas de frecuencia en el diámetro de partículas de los catalizadores Cat F, Cat HT, Cat PA y Cat HDT.....	59
Figura 3.8 Imágenes de a) Cat F, b) Cat H, c) Cat PA y d) Cat HDT obtenidas por HRTEM a 30 nm.	61
Figura 3.9 Isotermas de adsorción de Cat F y Cat G.	63
Figura 3.10 Isotermas de adsorción de los catalizadores sintetizados	64
Figura 3.11 Distribución del diámetro de poro de las muestras comerciales y sintetizadas.	65
Figura 3.12 Espectros de IR por la adsorción de piridina en Cat F a diferentes temperaturas.	67
Figura 3.13 Espectros de IR por la adsorción de piridina en Cat G a diferentes temperaturas.	67
Figura 3.14 Espectros de IR por la adsorción de piridina en los catalizadores sintetizados.	68
Figura 3.15 Densidad de sitios ácidos de Lewis en los catalizadores de referencia y sintetizados.....	69
Figura 3.16 Espectros de IR por la adsorción de CO ₂ en Cat F a diferentes temperaturas.	70
Figura 3.17 Espectros de IR por la adsorción de CO ₂ en Cat G a diferentes temperaturas.	71
Figura 3.18 Espectros de IR por la adsorción de CO ₂ en los catalizadores sintetizados.	73
Figura 3.19 Integración total de las bandas de adsorción de CO ₂ a diferentes temperaturas.	74
Figura 3.20 Gráfica de calores de adsorción vs cobertura en los catalizadores sintetizados	75
Figura 3.21 Conversión porcentual de H ₂ S obtenida por la reacción Claus	76
Figura 3.22 Mecanismo de adsorción de H ₂ S sobre rutilo ²³	77
Figura 3.23 Conversión porcentual de SO ₂ obtenida por la reacción Claus	78
Figura 3.24 Conversión porcentual de COS obtenida por la reacción hidrolisis.....	78

Figura 3.25 Conversión porcentual de CS ₂ obtenida por la reacción hidrolisis.....	79
Figura 3.26 Evaluación de actividad catalítica en Cat G.....	80
Figura 3.27 Evaluación de actividad catalítica Cat F.....	81
Figura 3.28 Evaluación de actividad catalítica Cat PA.....	82
Figura 3.29 Evaluación de actividad catalítica Cat HDT.	82

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Propiedades físicas de algunos catalizadores comerciales ...	10
Tabla 1.2 Propiedades generales del TiO ₂	16
Tabla 2.1 Condiciones de operación para evaluación de la reacción Claus.	43
Tabla 2.2 Condiciones de operación para evaluación de las reacciones de hidrólisis.	44
Tabla 2.3 Condiciones de operación para evaluación de las reacciones conjuntas.	44
Tabla 3.1 Composición semicuantativa del catalizador fresco y gastado.	46
Tabla 3.2 Moles de componente en 100 gramos de catalizador	48
Tabla 3.3 Composición calculada para el catalizador fresco y gastado.	48
Tabla 3.4 Composición de catalizadores sintetizados por FRX.....	49
Tabla 3.5 Porcentaje de fase cristalina del TiO ₂ en el catalizador comercial fresco y gastado.	51
Tabla 3.6 Tamaño de cristal (anatasa)	52
Tabla 3.7 Porcentaje de fase cristalina en los catalizadores calcinados	53
Tabla 3.8 Tamaño promedio de cristal y desviación estándar	59
Tabla 3.9 Propiedades texturales de los catalizadores de referencia y sintetizados.	62
Tabla 3.10 Especies de CO ₂ adsorbidas sobre óxidos metálicos y su número de onda asociado por diferentes autores.....	72
Tabla 3.11 Conversiones porcentuales obtenidas de la evaluación catalítica	83
Tabla 3.12 Cambio de las propiedades con respecto al tiempo de añejamiento	84
Tabla 3.13 Cambio de las propiedades con respecto al tiempo de tratamiento hidrotérmico	85

Antecedentes

En la actualidad, Petróleos Mexicanos (PEMEX) enfrenta una problemática con respecto al costo por la adquisición, manejo y disposición de los catalizadores a base de óxido de titanio (TiO_2), utilizados en el primer reactor de sus unidades de recuperación azufre, debido a que dichos catalizadores son de mayor costo que los catalizadores a base de óxido de aluminio (Al_2O_3) y ambos deben ser renovados en periodos no mayores a 6 años para que las emisiones máximas de compuestos azufrados cumplan con la regulación ambiental vigente.

En la regulación ambiental actual, está incluida la Norma Oficial Mexicana NOM-148-SEMARNAT-2006 [5], referente a contaminación atmosférica, que estipula que todas las corrientes que contienen los compuestos de azufre liberados por los procesos de desulfuración deben ser tratadas con el fin de recuperar el azufre y reducir la emisión de contaminantes a la atmósfera.

Las unidades de recuperación de azufre de PEMEX, se basan principalmente en el proceso Claus Modificado para la conversión de ácido sulfhídrico (H_2S), que es un gas oloroso, corrosivo, altamente tóxico y contaminante [1]; el cual es generado durante los procesos de endulzamiento de gas natural con aminas e hidrotreatmento de crudo azufrado.

La NOM-022-SSA-1993 [4] establece que para proteger la salud de la población, la concentración de bióxido de azufre no debe rebasar el límite máximo de 0.13 ppm o lo que es equivalente a $341 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en 24 horas una vez al año; por lo que la eficiencia del proceso Claus

Modificado de las unidades de recuperación de azufre de PEMEX debe ser suficiente para cumplir con dichos requerimientos.

Sin embargo, la eficiencia del proceso se reduce considerablemente debido a la desactivación irreversible de los catalizadores a base de óxido de aluminio y óxido de titanio, originando que estos catalizadores gastados deban ser implicando sus respectivos gastos y costos operativos.

Es por esto que el Instituto Mexicano del Petróleo con financiamiento del fondo CONACYT-SENER-Hidrocarburos llevó a cabo el proyecto: "Alternativas para la reactivación, reuso o disposición final de catalizadores agotados de óxido de titanio: mejora tecnológica de la sección catalítica de las plantas recuperadoras de azufre". Proyecto en el que se incluyó el presente trabajo con la alternativa de utilizar el catalizador gastado para la obtención de un nuevo catalizador a base de óxido de titanio (con las características de un catalizador fresco), el cual pueda ser utilizado en las ya mencionadas unidades recuperadoras de azufre de PEMEX.

Resumen

Se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron catalizadores a base de óxido de titanio para su uso en el primer reactor del proceso Claus Modificado (referido en ocasiones únicamente como: "proceso Claus"). Los catalizadores fueron obtenidos mediante la digestión ácida del catalizador gastado para la obtención de una disolución de oxisulfato de titanio (TiOSO_4), a partir de la cual se realizó: a) la hidrólisis térmica ($\text{pH} = 1.2$), b) el añejamiento (pH de 10 a 6) y c) el tratamiento hidrotérmico ($\text{pH} = 10$), más una calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, para la síntesis de óxido de titanio en fase anatasa. Los catalizadores fueron caracterizados mediante fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, adsorción-desorción de N_2 (Método BET), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier y microcalorimetría de adsorción. También se utilizaron estas técnicas para la caracterización del catalizador fresco y gastado, con lo que se observaron cambios significativos, principalmente en las propiedades estructurales (tamaño de cristal y fase cristalina), texturales (área superficial específica, distribución y volumen de poro) y acido-base (acidez Lewis y sitios básicos totales). Los catalizadores fueron evaluados en un reactor de cuarzo de lecho fijo a flujo continuo, en la reacción de conversión de ácido sulfhídrico con dióxido de azufre (reacción Claus) y las reacciones de hidrólisis de sulfuro de carbono y sulfuro de carbonilo. De la caracterización, se determinó una significativa desactivación del catalizador gastado en la reacción Claus y pérdida total de actividad para las reacciones de hidrólisis (asociada a la pérdida de sitios básicos totales). Los catalizadores sintetizados por añejamiento y tratamiento hidrotérmico presentaron mayores conversiones en la hidrólisis de sulfuros que el catalizador fresco,

mientras que el catalizador obtenido por hidrólisis térmica obtuvo nula actividad en dichas reacciones. La actividad (en la reacción Claus más las reacciones de hidrólisis) de los catalizadores sintetizados por añejamiento y tratamiento hidrotérmico, fue altamente competitiva con la obtenida por el catalizador fresco. Adicionalmente se demostró que a tiempos de añejamiento de 24 horas se logra obtener una mayor área superficial específica y una mayor estabilidad de la fase cristalina anatasa junto con la posibilidad de obtener nuevos y mejores catalizadores para el proceso Claus Modificado.

Objetivos

Objetivo General

Establecer la metodología de síntesis de óxido de titanio a partir de catalizador gastado, para la regeneración de las propiedades físicas y químicas que brindan la actividad catalítica en las reacciones del proceso Claus Modificado.

Objetivos Particulares

Estudiar el cambio de fase cristalina, tamaño de cristal, propiedades texturales y propiedades ácido-base del catalizador a base de TiO_2 utilizado en el proceso Claus.

Estudiar la influencia de las propiedades estructurales, texturales y ácido-base sobre la actividad catalítica de las reacciones del proceso Claus.

Estudiar la influencia de las condiciones de síntesis (pH, añejamiento y tratamiento hidrotérmico) sobre las propiedades físicas y químicas del óxido de titanio.

Capítulo 1

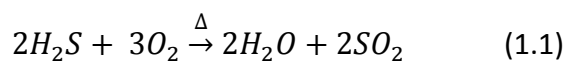
1 Marco teórico

1.1 El proceso Claus Modificado

El proceso Claus, desarrollado en 1883 por Carl Friedrich Claus, fue utilizado inicialmente para obtener azufre elemental de la conversión del ácido sulfhídrico (H_2S) generado por la recuperación de sulfato de amonio ($[NH_4]_2SO_4$) durante el tratamiento del licor amoniacal y del generado por la producción de carbonato sódico (Na_2CO_3). En 1936, la empresa alemana IG Farbenindustrie introdujo una etapa térmica que dio origen al proceso "Claus Modificado" permitiendo así, el manejo de mayores volúmenes de H_2S y eficiencias de 92 a 94%. Actualmente este proceso es utilizado para el tratamiento del gas ácido proveniente del endulzamiento de gas natural, gases de refinería provenientes de la hidrodesulfuración de hidrocarburos y también en el tratamiento de los gases de la industria de producción de hidrógeno [1-3].

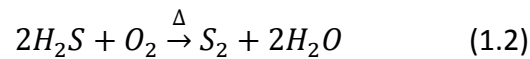
El proceso Claus Modificado consta de una etapa térmica en donde el H_2S se oxida parcialmente a dióxido de azufre (SO_2) y de una etapa catalítica en donde se lleva a cabo la conversión del H_2S que reacciona con el SO_2 para producir azufre elemental (S_x). Las reacciones principales del proceso se describen a continuación.

Etapa térmica:

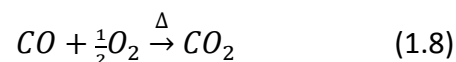
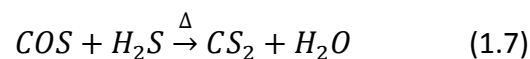
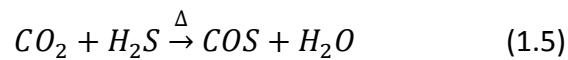
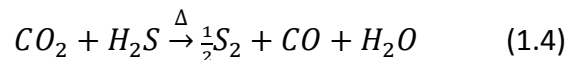
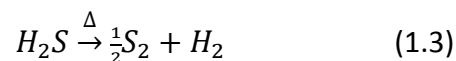


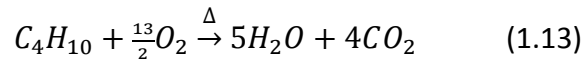
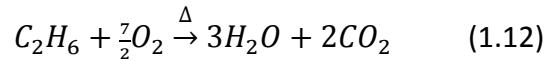
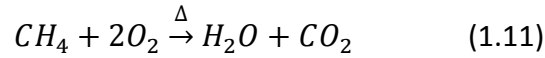
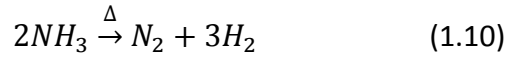
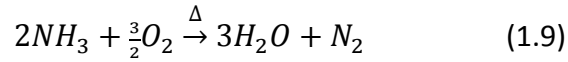
En esta etapa, dependiendo de la alimentación de ácido sulfhídrico (generalmente mayor al 50% molar), se introduce aire para que el oxígeno convierta una tercera parte del ácido sulfhídrico (también llamado sulfuro de hidrógeno) a dióxido de azufre de acuerdo a la reacción representada por la Ecuación 1.1; para esto, se mantiene una relación de $H_2S/O_2=2$ en la corriente de alimentación.

Además de la formación de SO_2 , también existe una recuperación de azufre que se lleva a cabo mediante la oxidación directa del H_2S a azufre elemental de acuerdo a la siguiente reacción:



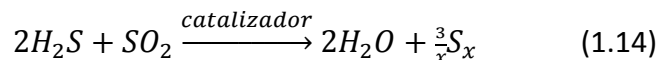
Durante la etapa térmica, operada a temperaturas entre 900 y 1200°C, además de las reacciones mencionadas, ocurren reacciones con oxígeno (O_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), amoníaco (NH_3), metano (CH_4) u otros hidrocarburos; algunas de estas reacciones se enlistan a continuación:^{1,2}





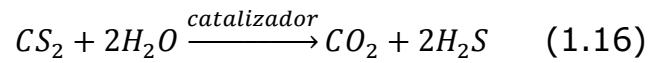
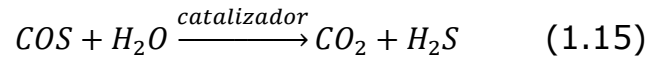
El gas ácido, que entra al reactor en la etapa térmica, se compone principalmente de una mezcla ácido sulfhídrico y dióxido de carbono, con porcentajes menores al 2% de hidrocarburos; lo que promueve la producción de sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂) (Ecuaciones 1.5 y 1.7), estos compuestos son arrastrados por la corriente hasta la etapa catalítica del proceso.

Etapa catalítica (reacción Claus):



Esta etapa cuenta con uno o tres reactores de lecho catalítico que operan a temperaturas menores entre 220 y 300°C, en donde se lleva a cabo la recuperación de azufre elemental (S_x) mediante la reacción anterior (Ecuación 1.14), conocida como la "reacción Claus".

Como resultado de la formación de sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂) durante la etapa térmica, en el primer reactor catalítico también se llevan a cabo las reacciones de hidrólisis de dichos sulfuros (Ecuación 1.15 y 1.16).



En cada etapa se cuentan con condensadores que operan entre 130 y 300 °C permitiendo así la recuperación del azufre líquido obtenido por la conversión del H₂S; posteriormente el gas proveniente de los condensadores es recalentado para evitar la formación de azufre en las camas catalíticas de los reactores. La Figura 1.1 presenta un esquema simplificado del proceso Claus en donde se puede distinguir: la etapa térmica conformada por el horno, el suministro de gas ácido y aire que permite la oxidación parcial del H₂S y la caldera de recuperación de calor; la etapa catalítica conformada por los reactores de lecho fijo, los condensadores y sus respectivos porcentajes de recuperación de Sx [3].

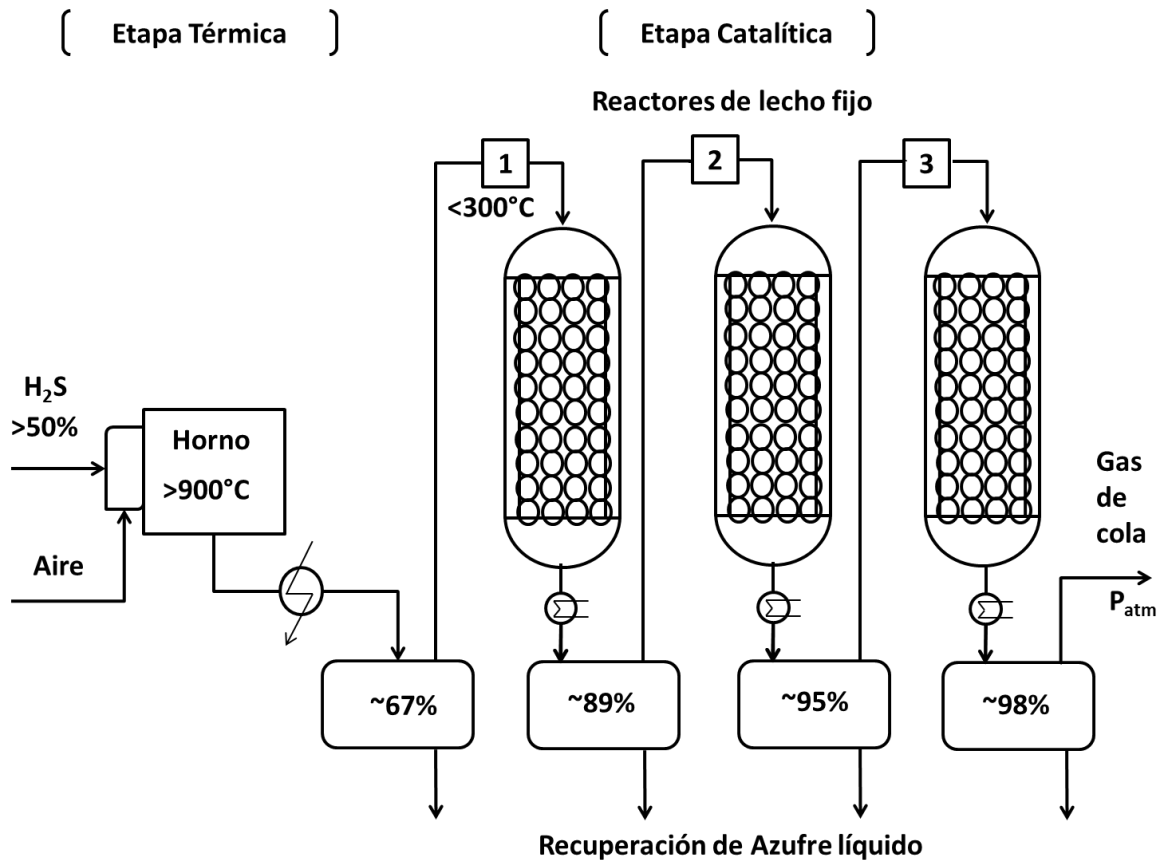


Figura 1.1 Esquema simplificado del proceso Claus Modificado [2,3].

Diversos estudios han determinado que la reacción de conversión de ácido sulfhídrico a azufre se encuentra limitada por el equilibrio en ambas etapas del proceso Claus. La Figura 1.2 presenta los resultados de conversión de H_2S obtenidos por B. W. Gamson et al.(1), H. G. Paskall (2) y A. Meisen et el.(3) en cuanto al equilibrio $\text{H}_2\text{S}-\text{O}_2-\text{S}_x-\text{H}_2\text{O}$.

La Figura 1.2, además de evidenciar la dependencia de la conversión de H_2S con la temperatura, presenta las formas alotrópicas identificadas de azufre que se forman con respecto a la temperatura de reacción, siendo S_8 la más estable y S_2 la más inestable.

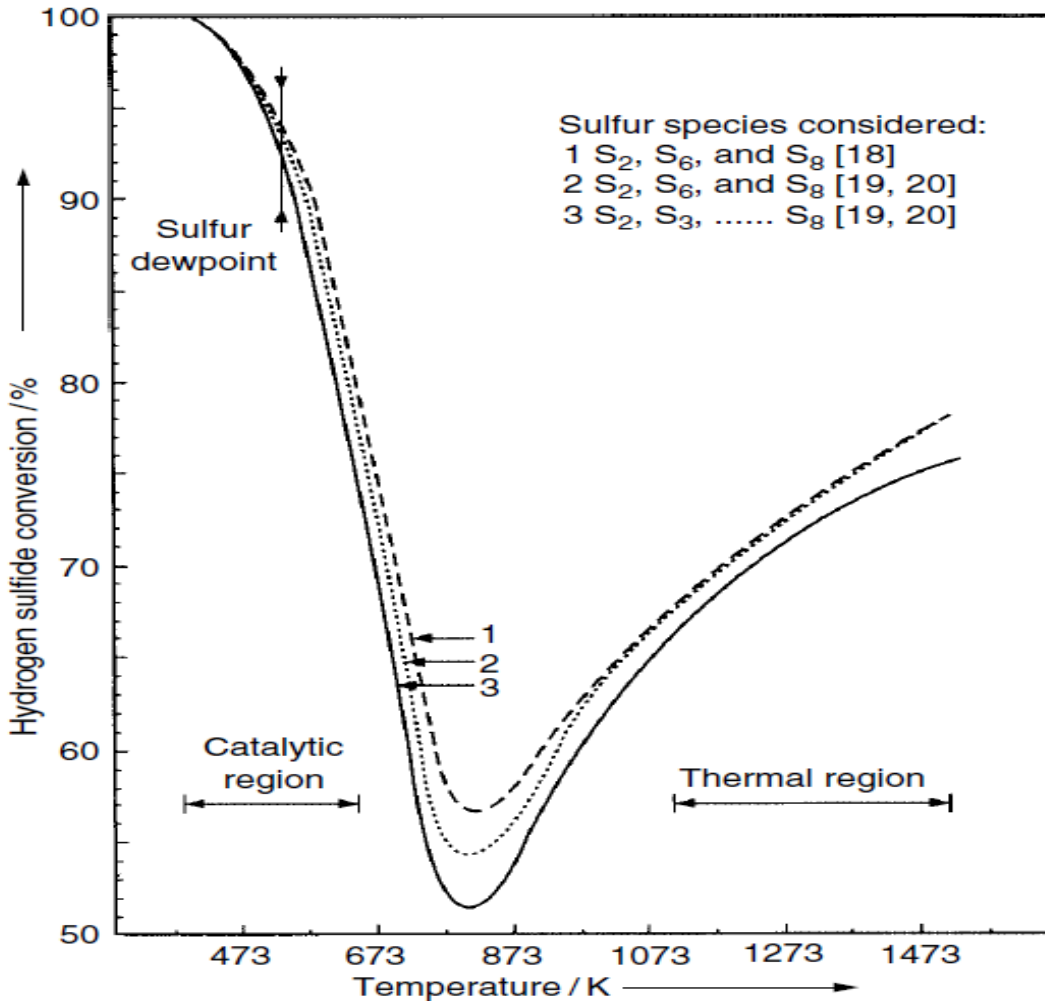


Figura 1.2 Conversión al equilibrio calculada para cantidades estequiométricas de ácido sulfhídrico y aire.¹

Estos estudios, el primero realizado en 1953(1), revelaron que la etapa térmica requiere de temperaturas mayores a 1200°C para obtener valores mayores al 75% de conversión de H₂S; mientras que en la etapa catalítica se requieren temperaturas menores a 400°C para alcanzar conversiones mayores al 70%, es decir, la conversión en la etapa catalítica se encuentra limitada por el equilibrio; por lo que la actividad del catalizador es un factor importante en la industria de la recuperación de azufre. En el siguiente capítulo se presenta una reseña sobre los catalizadores mayormente utilizados para el proceso Claus.

1.2 Catalizadores Claus

En un principio, cuando se implementó el proceso Claus, se utilizaba bauxita (hidróxido de aluminio) en forma granular para catalizar la reacción, pero desde 1967 con la producción de óxido de aluminio, la evolución de los "catalizadores Claus" ha ido en aumento en conjunto con los requerimientos ambientales. En México desde la creación de la NOM-022-SSA-1993 [4] hasta la NOM-148-SEMARNAT-2006 [5] de vigencia actual, establecen la regulación para controlar las emisiones de SOx mediante las unidades de recuperación de azufre elemental.

Empresas como Axens (Francia), Engelhard (EUA), Basf (Alemania), Chempack (China), entre otras; proveen en su mayoría, catalizadores a base de óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), también conocidos como alúmina, y de óxido de titanio en su fase cristalina anatasa (TiO_2), como principales productos para la industria de la recuperación de azufre [6-9].

De acuerdo con Eckhard Jungst et. al. [1], los catalizadores utilizados en las unidades de recuperación de azufre se pueden clasificar por su composición en cuatro grupos principales:

Catalizadores estándar a base de alúmina: Estos catalizadores a base de óxido de aluminio, producidos a partir de las grandes reservas de bauxita ($\text{AlO}_3(\text{OH})$) [10], son ampliamente utilizados por su bajo costo en los primeros reactores (1 y 2) convirtiendo el H_2S a azufre elemental mediante la reacción Claus. Sin embargo, en el primer reactor, sólo con los catalizadores frescos se obtienen conversiones del 90 al 95 % en la hidrólisis de COS y CS_2 .

Catalizadores de alúmina impregnada: Estos catalizadores están compuestos del 85 al 95 % de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con menores proporciones de SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO u otros metales del grupo VIB y VIIB tal como cobalto y molibdeno. Entre las finalidades de impregnar el óxido de aluminio con otros metales se encuentra la de brindarle mayor actividad y resistencia a la desactivación por sulfatación [1,2,11].

Catalizadores a base de óxido de titanio: El contenido típico de óxido de titanio en estos catalizadores es mayor al 85% de pureza. Durante el proceso Claus, estos catalizadores obtienen una mayor conversión de COS y CS_2 [12-14], se desactivan en periodos más largos de tiempo [15,16] y presentan mayor reversibilidad a la sulfatación que los catalizadores a base de alúmina y alúmina impregnada [17,18]. Sin embargo, una desventaja importante para la industria es que el catalizador a base de TiO_2 es de mayor costo, por lo que principalmente sólo se utiliza en el primer reactor.

Catalizadores híbridos: Son catalizadores a base de alúmina, pero impregnados con óxido de titanio. La causa del desarrollo de estos catalizadores es la de proveer las ventajas del TiO_2 , pero a un menor costo.

Acorde al estudio realizado por A. Davydov et al [11], la actividad en estado estacionario del óxido de titanio es 4.5 veces mayor que la del óxido de aluminio (moléculas de $\text{H}_2\text{S}/\text{cm}^2_{\text{cat}} \text{ s}$); lo que demostró que utilizar un catalizador a base de TiO_2 obtiene mejores rendimientos en la recuperación de azufre.

Si bien la experimentación ha comprobado que la actividad de los catalizadores a base de TiO_2 es mayor que la de catalizadores a base de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, existe también una relación de dicha actividad con las

propiedades físico-químicas de cada material, por lo que la selección de un catalizador Claus, no debe basarse tan sólo en la naturaleza del mismo, sino también en las características de sus propiedades físico-químicas.

1.2.1 Propiedades del catalizador Claus

El rendimiento del catalizador Claus está directamente relacionado con el conjunto de sus propiedades físico-químicas, entre las que se incluyen:

Área superficial específica: Existe una relación directa entre la actividad del catalizador y el área superficial específica, esta relación corresponde a la disponibilidad de sitios en los que pueden adsorberse los reactivos (generalmente a mayor área superficial es mayor la cantidad de posibles sitios activos).

Los catalizadores a base de Al_2O_3 requieren áreas superficiales de 200 a 400 m^2/g ; mientras que, debido a las propiedades electrónicas del TiO_2 , los catalizadores a base de este compuesto no requieren de áreas superficiales mayores a 130 m^2/g para catalizar las reacciones del proceso Claus.

Distribución de volumen de poros: Los poros son clasificados con base al diámetro que presentan en: microporos (menores a 2nm), mesoporos (entre 2nm y 50nm) y macroporos (mayores a 50nm) [19]. En las reacciones de la etapa catalítica del proceso Claus, una distribución de macroporos promueve una mayor difusión, adsorción-desorción de reactantes y productos de reacción. Además facilita la desorción del azufre líquido condensado en los poros del catalizador.

Los catalizadores a base de alúmina, tienen una distribución de poros en diámetros mayores a 70nm y volúmenes de poro de al menos 15 cm³/g [20]. La Tabla 1.1 contiene los valores de área superficial y volumen de poro de algunos catalizadores comerciales utilizados en el proceso Claus.

Tabla 1.1 Propiedades físicas de algunos catalizadores comerciales

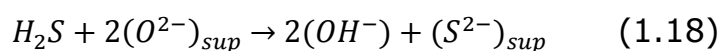
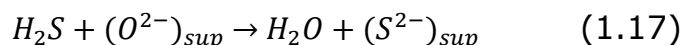
Clasificación del catalizador	Proveedor y clave del catalizador	Área superficial (m²/g)	Volumen de macroporo (cm³/g)
Alúmina	Axens, CR-4	290	0.08-0.15
Alúmina	Engelhard, S-100	300-350	0.08-0.13
Alúmina	Engelhard, DD-431	350-400	0.16-.022
Alúmina impregnada	Axens, CR-3S	340	0.20
Alúmina impregnada	Engelhard, DD-931	260-310	0.08-0.11
Óxido de titanio	Axens, CRS-31	130	NR
Óxido de titanio	Engelhard, SRC 99ti	110-120	NR

En esta tabla se observa que los catalizadores comerciales a base de alúmina tienen volúmenes de macroporos mayores a 0.08 cm³/g y áreas mayores a 250 m²/g, mientras que los catalizadores a base de óxido de titanio poseen áreas no mayores a 130 m²/g. La importancia de ofrecer al mercado diversos tipos de catalizadores radica en el origen y composición del gas ácido, así como del tipo de arreglo y capacidad diseñada de la unidad de recuperación de azufre (Claus).

Propiedades ácido-base: Un catalizador Claus debe disponer en su superficie de los sitios básicos y ácidos en donde se adsorban los

compuestos de reacción (H_2S , SO_2 , CS_2 , COS , H_2O). Por ejemplo, los catalizadores a base de óxido de titanio y óxido de aluminio poseen una alta acidez Lewis asociada con sus cationes Ti^{4+} y Al^{3+} , una débil acidez Brønsted asociada a sus grupos hidroxilos [21] y una basicidad ligada a los iones oxígeno (O^{2-}) e hidroxilos (OH^-) de su superficie [22].

Aunque debido a la complejidad de las reacciones, no se ha logrado la aceptación absoluta de algún mecanismo de reacción, se han realizado diversos estudios para identificar el tipo de especies adsorbidas en el proceso Claus. Por ejemplo, en 1986 Beck y White [23] identificaron dos tipos de adsorción (disociativa y no disociativa) de H_2S sobre los sitios básicos del TiO_2 en fase anatasa. Un mecanismo similar de la adsorción disociativa de H_2S en óxidos metálicos, ya había sido propuesto anteriormente por Deane et. al. [24] (sobre MgO) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



En cuanto a la reacción Claus (Ecuación 1.14) la interacción H_2S/SO_2 ha sido estudiada, entre otros, por P.D. Clark et al [25] sobre alúmina y por Chen Yanxin et al [18] sobre óxido de titanio. En ambos casos identificaron que el catalizador debe tener sitios acido-base de Lewis para la adsorción y reacción de H_2S y SO_2 .

Asimismo un "catalizador Claus" debe tener la capacidad de llevar a cabo las reacciones de hidrólisis de COS y CS_2 al 90-95% [26] (catalizadas por los sitios básicos del catalizador), debido a que 50% de las pérdidas en la recuperación de azufre pueden originarse debido a la presencia de estos compuestos [27].

Alta estabilidad: Se requiere que el catalizador presente resistencia a la desactivación por sulfatación, atrición, envejecimiento por efecto térmico y/o hidrotérmico, para que las conversiones y rendimientos no se vean afectados en periodos menores a la vida del catalizador.

1.2.2 Desactivación en el proceso Claus

La desactivación es un fenómeno complejo en el que un catalizador pierde actividad paulatinamente con el tiempo de operación. Esta desactivación se puede originar por factores como: envenenamiento, envejecimiento por efecto térmico o hidrotérmico, atrición y/o depósitos de contaminantes en la superficie del catalizador o ensuciamiento [28-30].

El catalizador Claus se desactiva bajo condiciones normales de operación en un periodo de 4 a 6 años; sin embargo, se puede desactivar en periodos menores debido a cambios drásticos durante la operación de proceso. Las principales causas de desactivación durante el proceso Claus Modificado son:

Envejecimiento por efecto térmico: La actividad del catalizador se reduce gradualmente durante la operación por efecto de la temperatura propiciando la sinterización del catalizador. En la sinterización las partículas se pueden mover por efecto del aumento de su energía cinética originando la coalescencia de las mismas, formando partículas aún más grandes y menos porosas; o los átomos se pueden mover por migración o difusión, de un estado metaestable a uno estable, favoreciendo así el crecimiento del cristal, el cierre de poros y la pérdida de área superficial. La Figura 1.3 representa tres diferentes estados en los que puede ocurrir la sinterización.

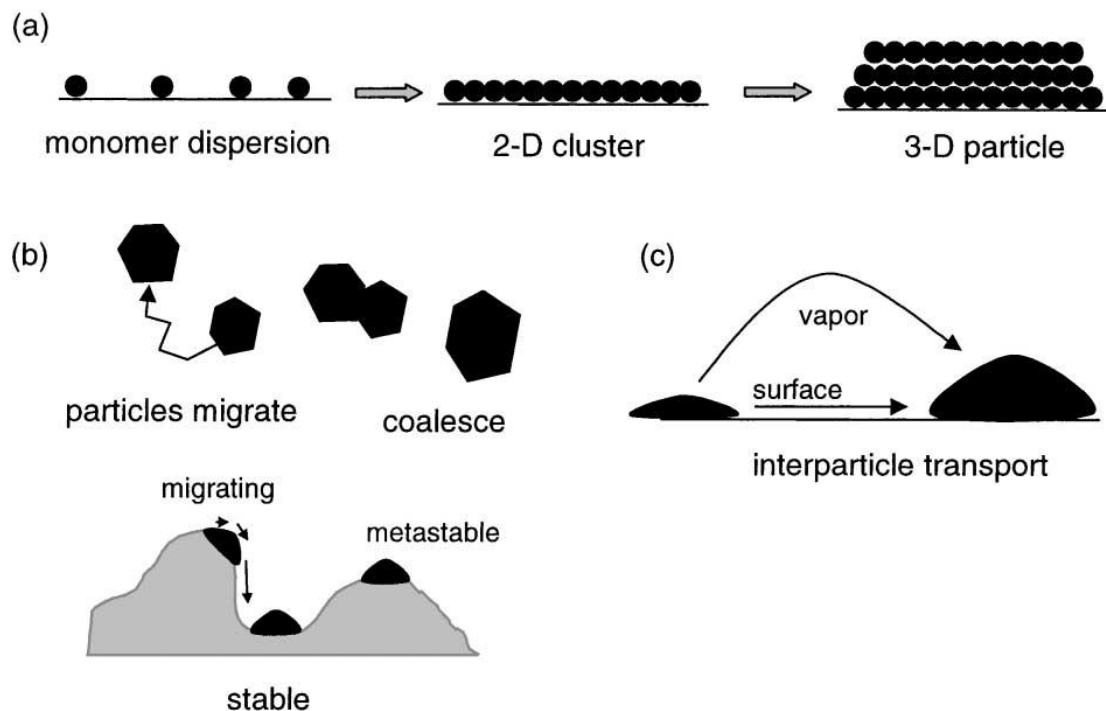


Figura 1.3 Esquema de diferentes estados en la formación y crecimiento de partículas a partir de la dispersión de un monómero.²⁸

Envejecimiento por efecto hidrotérmico: En la presencia de agua, o vapor de agua, especialmente a altas presiones parciales de agua y temperaturas cercanas a 180 °C, el área superficial puede hidratarse o inclusive destruirse reduciendo así la actividad de origen del catalizador.

Bloqueo de sitios activos por coque: El catalizador se puede desactivar por la sedimentación de coque proveniente de los compuestos de carbono. Si el gas de alimentación contiene compuestos aromáticos como benceno, tolueno y xileno (BTX), que no fueron destruidos en la etapa térmica del proceso, estos llegan al lecho catalítico ensuciando el catalizador y reduciendo así su actividad.

El bloqueo de sitios activos debido al coque reduce el rendimiento en las reacciones de hidrolisis conforme a las partes por millón de BTX [31]. Como opciones para abordar este problema se ha propuesto la absorción de BTX en el gas ácido de alimentación, enriquecimiento del

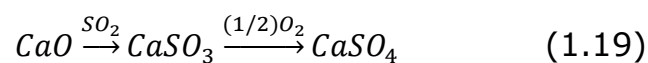
gas ácido con oxígeno en el horno o la adición de camas de carbón activado tras dos años de uso del catalizador [32,33].

Bloqueo de sitios activos por condensación de azufre: Si el valor de la temperatura de operación en el reactor se acerca a menos de 10°C del punto de rocío del azufre, éste puede condensar capilarmente en los poros del catalizador mayores a 15 Å, reduciendo así su actividad por el bloqueo de sitios activos. La condensación de azufre se encuentra en función de la temperatura y su concentración; por lo que éste fenómeno es reversible incrementando la temperatura del reactor [34].

Catalizadores con poros mayores a 40 Å reducen la desactivación por condensación de azufre y el margen de error en la temperatura de operación (mayor al punto de rocío) a un diferencial de 2.5 °C [35].

Sulfatación: Es uno de los principales mecanismos de desactivación, originado por la presencia de O₂ en la corriente del gas al reactor formando el grupo sulfito (SO₃⁻) que se adsorbe en los iones oxígeno o los grupos hidroxilo (OH⁻) de la superficie del catalizador. En el óxido de aluminio el SO₃ reacciona con los puentes Al-O-Al de su superficie dando como resultado la formación irreversible de sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃) [25].

El catalizador puede ser impregnado con algún metal u otro óxido, con la finalidad de reducir la sulfatación en el Al₂O₃ [14]; por ejemplo, promotores como el CaO forma sulfatos más estables y eliminan el O₂ por oxidación del SO₂ (Ecuación 1.19):



A diferencia del óxido de aluminio, los sulfatos adsorbidos en el óxido de titanio, en fase anatasa, pueden ser reducidos en exceso de H₂S para regenerar la actividad del catalizador, es decir, el proceso de sulfatación en el TiO₂ es reversible en una atmosfera reductora [17].

1.3 Óxido de titanio (TiO₂)

El TiO₂ es un óxido metálico polimórfico color blanco que se encuentra en la naturaleza en tres diferentes estructuras cristalinas: rutilo (CAS no. 1317-80-2), anatasa (CAS no. 1317-70-0) y broquita (12188-41-9) [36-38]. Tanto la anatasa y el rutilo, tienen una estructura tetragonal (representadas en la Figura 1.4), siendo el rutilo la fase cristalina más estable, mientras que la broquita, menos estable, tiene una estructura ortorrómbica. La fase anatasa es metaestable y cambia a rutilo con el incremento de la temperatura, entre 450 °C y 1200 °C, dependiendo del tamaño de partícula, fase inicial, si se impregna con algún otro óxido metálico, el método de síntesis, etc. [39-42].

El óxido de titanio (TiO₂), en consecuencia a sus excepcionales propiedades ópticas, mecánicas y electrónicas, es un material ampliamente utilizado en diversas aplicaciones industriales; ya sea como pigmento blanco, sensor de gases, como catalizador en procesos de reducción de NO_x y SO_x o en fotocátalisis para el tratamiento de agua, entre otras aplicaciones [36,43]. En la Tabla 1.2 se presentan las propiedades generales del óxido de titanio.

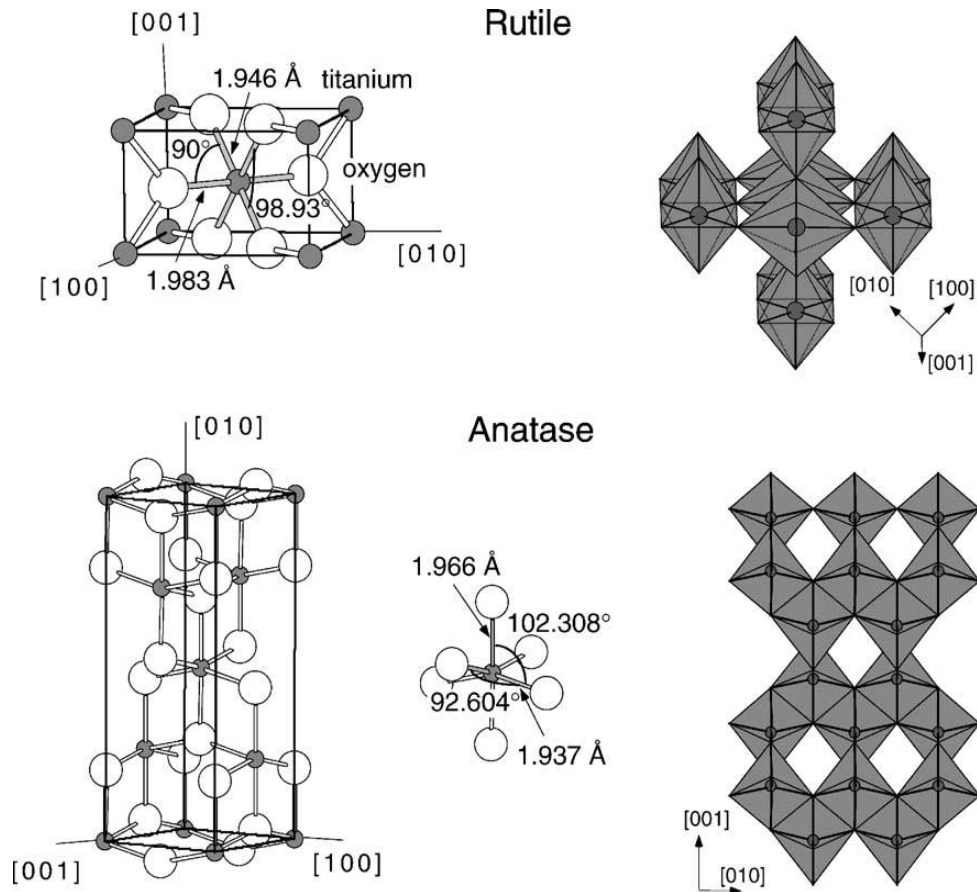


Figura 1.4 Estructuras cristalinas rutilo y anatasa del TiO_2 .³⁶

Tabla 1.2 Propiedades generales del TiO_2

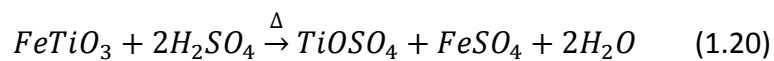
Propiedades	Valor y unidades
Apariencia	Sólido blanco
Densidad	4.2 g/cm ³
Punto de fusión	1830 °C
Punto de ebullición	2500 °C
Estructura cristalina	Rutilo, anatasa y broquita

1.3.1 Producción industrial de TiO_2

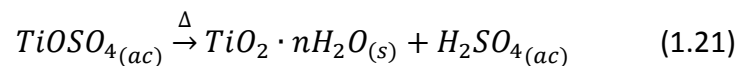
Industrialmente se conocen dos rutas principales para la producción del óxido de titanio; la ruta de los sulfatos y la de los cloruros. La primera utiliza la ilmenita (FeTiO_3) como principal fuente de titanio, mientras que

la ruta de los cloruros utiliza rutilo mineral, escoria de titanio y en menor proporción ilmenita o perovskita (CaTiO_3) [44,45].

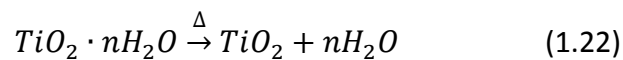
En la ruta de los sulfatos, utilizando ilmenita seca, se lleva a cabo una digestión con ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, del 85 al 92%v, a una temperatura aproximada de 100 °C. Durante la digestión (Ecuación 1.20) la ilmenita se descompone en oxisulfato de titanio (TiOSO_4), sulfato de hierro (FeSO_4) y agua:



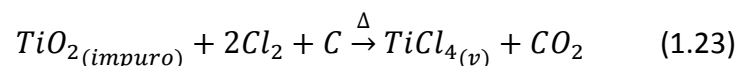
Posteriormente se realiza una disolución, donde se obtiene por hidrólisis (Ec 1.21), óxido de titanio hidratado:



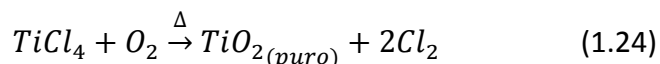
El $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ es filtrado, lavado para eliminar el FeSO_4 , secado y calcinado para obtener finalmente anatasa o rutilo dependiendo de la temperatura de calcinación (Ec. 1.22).



En la ruta de los cloruros, el rutilo o escoria de titanio es mezclado con coque de alta pureza dentro de un clorador que opera a 650 °C. Durante este procedimiento se obtiene tetracloruro de titanio mediante la siguiente reacción:



Después se hace enfriar el TiCl_4 y se hace reaccionar con oxígeno para obtener óxido de titanio puro (en fase anatasa o rutilo) según la Ecuación 1.24.



No obstante que estas dos tecnologías son las que se utilizan con mayor frecuencia en la industria para la producción de TiO_2 , existen a nivel laboratorio otros métodos de síntesis, como el método sol-gel, tratamiento hidrotérmico y algunas modificaciones para el seguimiento de la ruta de sulfatos y/o cloruros.

1.3.2 Síntesis a nivel laboratorio

Para el presente proyecto se profundizó la investigación en los procesos con mayor madurez tecnológica, para así poder definir cuál de estos ofrece una mayor viabilidad para la regeneración de nuestro catalizador gastado en el unidades de recuperación de azufre de PEMEX.

1.3.2.1 Método de hidrólisis térmica

El método de hidrólisis térmica consiste en utilizar una sal precursora de óxido de titanio, disolverla en agua y aumentar la temperatura (generalmente al punto de ebullición de la mezcla) para propiciar la nucleación y el crecimiento de cristales de óxido de titanio en el seno de la disolución.

Durante este método, la precipitación de TiO_2 se debe a que la disolución de la sal precursora posee características de un sistema metaestable y al aumentar la temperatura se aumenta la energía cinética de las partículas (moléculas, átomos o iones), penetrando así en el campo de fuerza de otra partícula uniéndose momentáneamente y propiciando la aglomeración sucesiva de otras partículas hasta la formación de núcleos (nucleación) y posteriormente, el crecimiento de los cristales [46,47].

En la experimentación, se ha obtenido óxido de titanio, en sistemas abiertos a presión atmosférica, mediante hidrólisis térmica utilizando disoluciones de tetracloruro de titanio (TiCl_4) a 100 °C [48], isopropilato de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) a 105 °C [49] y oxisulfato de titanio (TiOSO_4) a 100 y 200 ± 5 °C [50-52].

De acuerdo al análisis realizado por Tian Cong-xue et al [51] cuando se utiliza TiOSO_4 como precursor, éste se disocia en el agua a iones TiO^{2+} , los cuales hidrolizan a ácido metatitánico (H_2TiO_3 , también expresado como $\text{TiO}(\text{OH})_2$) u óxido de titanio hidratado ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); y que el sólido obtenido se debe calcinar a temperaturas mayores a los 300 °C para obtener la fase cristalina anatasa. También menciona, que la adición de mayores proporciones de agua favorece la hidrólisis y la nucleación del óxido de titanio.

1.3.2.2 Método de añejamiento

En este método, la precipitación se lleva a cabo mediante la adición de un agente precipitante a una disolución precursora del catalizador, ésta adición conduce a la formación de hidróxidos u óxidos a diferentes niveles de hidratación. Además, las condiciones de síntesis como: concentración, composición, solventes, temperatura, pH y añejamiento influyen en las propiedades físico-químicas finales del óxido de titanio [53,54].

El añejamiento es una etapa posterior a la precipitación, con la cual es posible modificar la morfología y propiedades texturales de los materiales; ya que frecuentemente el precipitado inicial es amorfo y el cambio en la estructura cristalográfica ocurre mientras el sólido se encuentra en las aguas madres [55].

Hsing Hsiang y Shih-Chung Lin [56,57] realizaron la síntesis de TiO_2 con TiCl_4 e hidróxido de amonio (NH_4OH), como agente precipitante, manteniendo la temperatura de ebullición y un pH de 9.5 a diferentes tiempos de añejamiento, hasta un total de 24 horas; se observó que el tiempo de añejamiento influye en la cristalización de la fase anatasa y reduce la transformación a rutilo cuando las muestras fueron calcinadas entre 900 y 1000 °C. Asimismo, Dong-Seok Seo et al [58] observó la presencia de la fase anatasa a un tiempo de añejamiento de 24 horas, junto con la existencia de titanatos de sodio (Na_2TiO_3) al agregar NaOH antes del post-tratamiento de añejamiento.

1.3.2.3 Método de tratamiento hidrotérmico

En la síntesis por tratamiento hidrotérmico, también conocida como síntesis hidrotermal, una solución acuosa de la sal precursora es calentada, en un sistema cerrado, por encima de su punto de ebullición y a la presión generada por el sistema (autógena). Una característica del tratamiento hidrotérmico es que los reactivos que difícilmente se disuelven en H_2O pasan a la disolución por efecto de la disociación del agua en H_3O^+ y OH^- . A esas condiciones de presión y temperatura, el agua tiene un carácter anfótero, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos [59].

En la síntesis de óxido de titanio por el método de tratamiento hidrotérmico, se han utilizado agentes precipitantes alcalinos y precursores como: n-butóxido de Titanio [60] cloruro de titanio [61,62] u oxisulfato de titanio [63,64]. En estos estudios las mezclas o disoluciones se ingresaron en autoclaves (de teflón o acero inoxidable) a temperaturas entre 40 y 250 °C. Se observó que a temperaturas de 220-250 °C es posible obtener la fase anatasa ya que, según el análisis realizado por Kazumichi Yanagisawa et al [62], el incremento de

temperatura permite una mayor solubilidad del óxido de titanio amorfo al igual que una cinética de cristalización más rápida a la obtenida a menores temperaturas.

Entonces, el tratamiento hidrotérmico a la temperatura de 250 °C favorece la cristalización y el cambio en las condiciones de síntesis (tal como temperatura, pH, concentración molar, etc.) permite controlar la fase cristalina y morfología del TiO₂ que se forma [61].

1.3.2.4 Otros métodos de síntesis

Además de los métodos antes mencionados existen otro tipo de síntesis que se llevan a cabo para la obtención de TiO₂ a nivel laboratorio. Uno de los más comunes, es el método Sol-gel, en donde se realiza la hidrólisis de un alcóxido de titanio en un sistema coloidal. Por ejemplo, formación del sistema coloidal se realizó por D Mendoza Anaya et al [65] y Yasser Ochoa et al [66], con tetrabutóxido de titanio (Ti(OBu)₄) disuelto en alcohol etílico para precipitar (mediante la hidrólisis con agua destilada) el óxido de titanio.

Otro método: la síntesis solvotérmica, sigue la misma metodología de síntesis que el método de tratamiento hidrotérmico, sólo que en este caso el disolvente no es acuoso, y puede ser un alcohol, como el etanol [67].

Existen además otros métodos, utilizados con menor frecuencia, como el método de deposición química de vapor [68], precipitación utilizando H₂O₂ [69] o el método de Pechini [70].

Pese a que existen otros métodos de síntesis de TiO₂, estos aún no han sido industrializados a gran escala; por lo que para fines prácticos fueron descartados como métodos de regeneración del catalizador

gastado. En el siguiente capítulo se describe el procedimiento experimental utilizado para la síntesis del TiO_2 utilizando el catalizador gastado.

Capítulo 2

2 Desarrollo experimental: Síntesis, Caracterización y Evaluación

Con el objetivo de establecer la metodología de regeneración de las propiedades del catalizador comercial gastado a base de TiO_2 ; se llevaron a cabo las actividades presentadas en la Figura 2.1, las cuales constan de las etapas de: obtención de TiOSO_4 , síntesis de óxido de titanio (fase anatasa), caracterización de materiales y evaluación catalítica.

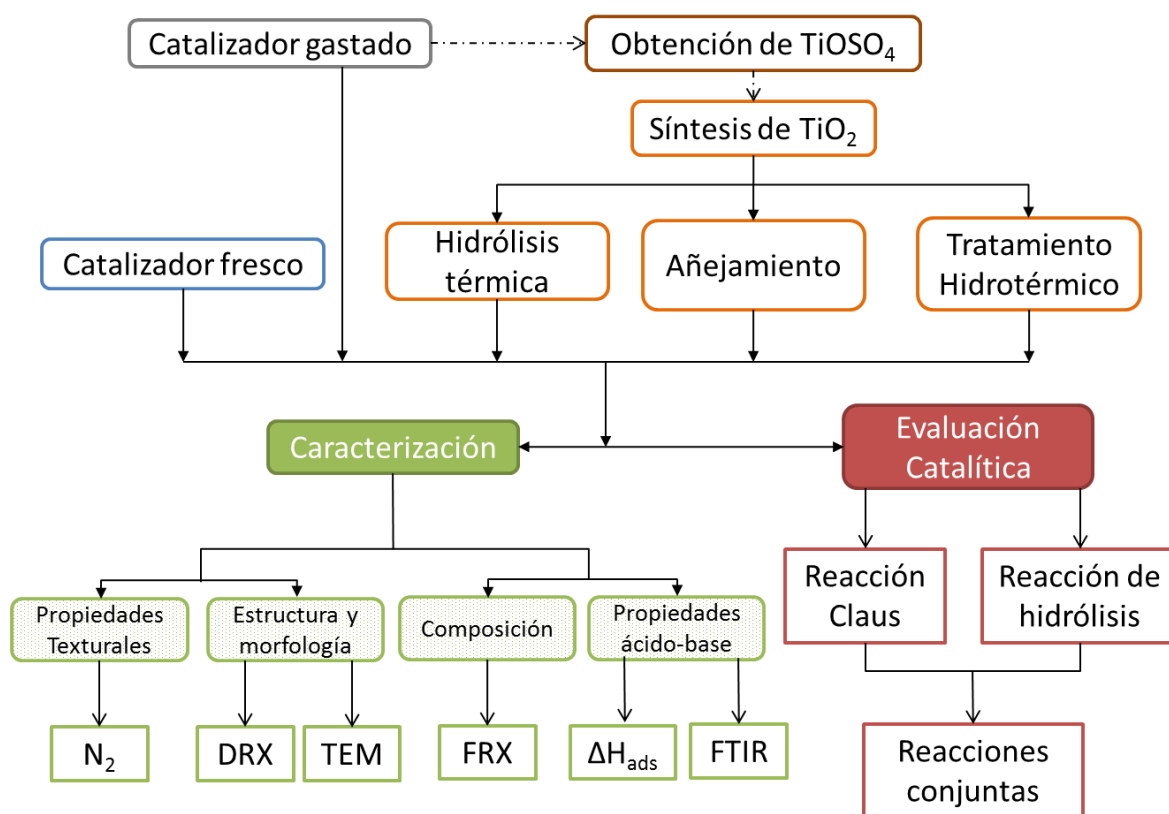


Figura 2.1 Metodología general de experimentación.

Como se muestra en la figura anterior, para todos los métodos de síntesis se utilizó como precursor oxisulfato de titanio (TiOSO_4) obtenido de la digestión ácida del catalizador Claus gastado, además de que cada uno de los catalizadores obtenidos fueron caracterizados y evaluados tomando como referencia el catalizador comercial, fresco y gastado identificados con las claves: **Cat F** y **Cat G** respectivamente.

Se sintetizó óxido de titanio (TiO_2), a partir de tres métodos de síntesis (Hidrólisis Térmica, Añejamiento y Tratamiento Hidrotérmico). De cada método se tomaron muestras de sólidos que fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, adsorción-desorción de N_2 , espectroscopia de infrarrojo y microcalorimetría de adsorción para determinar las propiedades físicas y químicas y posteriormente fueron evaluadas en las reacciones representativas del proceso Claus (reacción Claus e hidrólisis de sulfuros). A continuación se describe el procedimiento de obtención de oxisulfato de titanio y posteriormente las procedimientos de síntesis del óxido de titanio.

2.1 Obtención de oxisulfato de titanio (TiOSO_4)

Para la obtención del TiOSO_4 , se trituraron los extruidos de catalizador gastado en un molino de bolas hasta obtener un tamaño de sólido menor a 0.150 mm, del cual se tomaron 20 gramos los cuales fueron mezclados con 100 mL de una disolución al 70% H_2SO_4 v/v (utilizando ácido sulfúrico marca Fermont al 98-99% de pureza). Esta mezcla fue llevada a su punto de ebullición durante tres horas a una temperatura entre 185 y 190°C en un matraz de bola de 500 mL conectado a un sistema a presión atmosférica de reflujo de agua a temperatura ambiente y a la vez sumergido en un baño de aceite calentado por una parrilla con agitación magnética marca Cimarec.

Una vez concluido un tiempo de reacción de 3 horas, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se filtró diluyendo con aproximadamente 500 mL de H₂O bidestilada para retirar el sólido de color gris, identificado como como oxisulfato de titanio (TiOSO₄) por ser altamente higroscópico.

El TiOSO₄ se obtuvo de acuerdo a la reacción 2.1 entre el TiO₂ (contenido en el catalizador gastado) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄) de la disolución:



Para la preparación de la disolución de TiO²⁺ SO₄²⁻, se adicionó el TiOSO₄ en un matraz de bola con una relación de 1:10 gr de TiOSO₄ por mL de H₂O bidestilada para llevar a cabo la síntesis por Hidrólisis térmica, y una relación de 1:6 para la síntesis por los métodos de Añejamiento y de Tratamiento Hidrotérmico, respectivamente.

Esta mezcla se mantuvo en agitación magnética durante dos horas a una temperatura de 60 °C y finalmente se filtró separando la materia insoluble de la disolución. Las etapas de este procedimiento se presentan en la Figura 2.2.

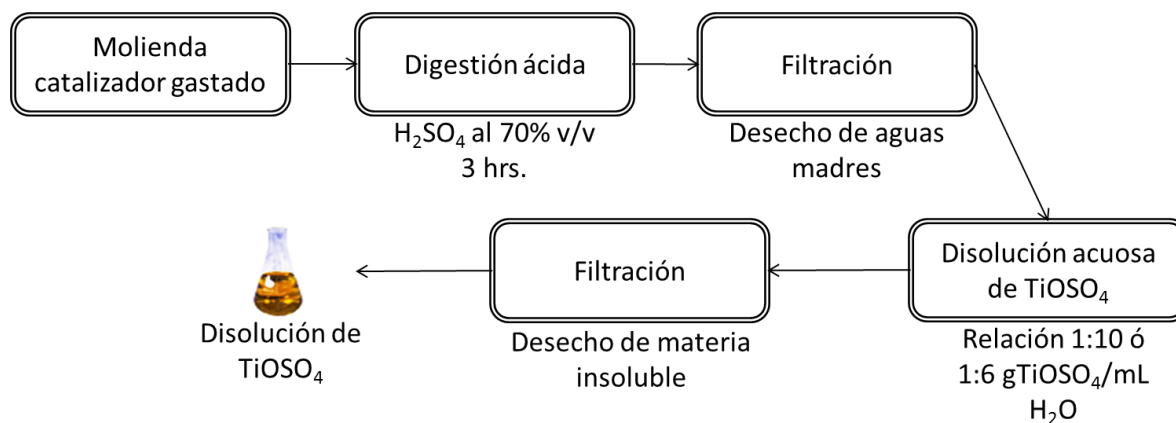


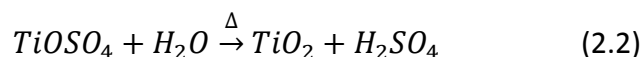
Figura 2.2 Diagrama para la obtención de la disolución de TiOSO₄.

2.2 Síntesis de TiO₂

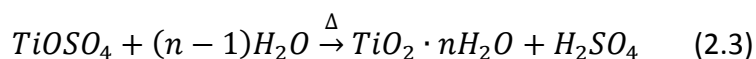
2.2.1 Hidrólisis térmica

Para obtener TiO₂ por el método de Hidrólisis térmica, se utilizó una disolución con 44.9 gramos de TiOSO₄ disueltos en 500 mL de H₂O-bidestilada. La disolución se colocó en un matraz de 1000 mL conectado a un sistema abierto de enfriamiento por H₂O y sumergido éste en un baño de aceite calentado por una parrilla con agitación magnética.

Una vez adecuado el sistema de reacción, se elevó la temperatura del baño hasta el punto de ebullición de la mezcla (alrededor de 125°C) y se mantuvo a ésta temperatura con agitación constante durante 6 horas. Durante éste tiempo de reacción se observó la formación de un precipitado blanco, de acuerdo a la siguiente reacción de hidrólisis:



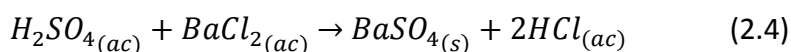
En exceso de H₂O el TiO₂ se encuentra hidratado:



Las reacciones expresadas por la Ecuación 2.2 y 2.3 son análogas a las que ocurren durante producción industrial por la ruta de los sulfatos; con la diferencia de que en éste caso no se obtienen los compuestos de hierro provenientes de la ilmenita.

Una vez concluido el tiempo de reacción se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se midió un pH de 1.2 utilizando un potenciómetro de sonda sumergible marca Schott.

Posterior a esta determinación, se filtró la mezcla y se lavó el sólido obtenido con agua bidestilada hasta la eliminación de sulfatos (SO_4^{2-}), los cuales fueron identificados cualitativamente agregando una disolución de cloruro de bario a las aguas de lavado. Los lavados se finalizaron en el momento en que no se observó un precipitado blanco correspondiente al BaSO_4 formado por la siguiente reacción:



Por último, el polvo fino blanco lavado se secó en una estufa marca Felisa a 100 °C por 2 horas y se calcinó a 500 °C a condiciones atmosféricas durante 2 horas en una mufla Fisher Scientific mod 750, obteniendo como producto final óxido de titanio, el cual fue identificado con la clave: **Cat HT**.

En la Figura 2.3 se presenta el diagrama de flujo del procedimiento descrito para la síntesis de TiO_2 por hidrólisis.

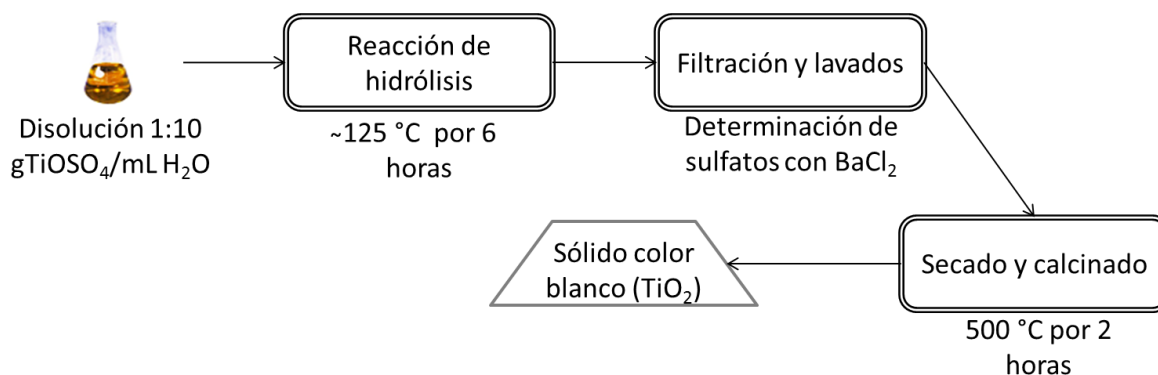


Figura 2.3 Diagrama para la síntesis de TiO_2 por el método de hidrólisis térmica.

Del total de la muestra **Cat HT** se tomaron los gramos necesarios para los análisis de caracterización y evaluación catalítica que se describen en el punto 2.3 y 2.4.

2.2.2 Añejamiento

En la síntesis de TiO_2 obtenido por este método, se realizó la precipitación adicionando simultáneamente una disolución de 75.3 g TiOSO_4 en 480 mL de H_2O y una disolución de hidróxido de amonio marca Fermont (contenido de NH_3 al 29% p), procurando mantener una mezcla homogénea y un pH de 10 ± 0.05 para asegurar el mayor rendimiento en la precipitación de acuerdo a estudios previos de síntesis. El total de NH_4OH agregado fue de 225 mL.

Durante la adición de hidróxido de amonio se formó un precipitado color blanco y posteriormente se colocó la mezcla en un matraz (1000 mL) conectado a un sistema abierto a presión atmosférica y sistema de reflujo, calentamiento y agitación igual al descrito en el punto 2.2.1 en el método de hidrólisis térmica.

El añejamiento de la mezcla, se llevó a cabo durante 6 horas a una temperatura de 110°C (punto de ebullición de la mezcla). Posterior al añejamiento y una vez enfriada la mezcla, se determinó un pH de 6.06 (de ácido a neutro), se filtró y se le realizaron lavados con H_2O bidestilada hasta la eliminación de sulfatos, los cuales fueron identificados al observar la precipitación de BaSO_4 cuando se adicionó $\text{BaCl}_{2(\text{ac})}$ en las aguas de lavado.

Al final de los lavados se obtuvo un gel color blanco, el cual se secó en una estufa a 110°C (2 horas) y se calcinó en una mufla a 500°C durante 2 horas, obteniendo finalmente un sólido color blanco, identificado como óxido de titanio con la clave: **Cat PA**.

La Figura 2.4 presenta el diagrama del procedimiento seguido por éste método de síntesis.

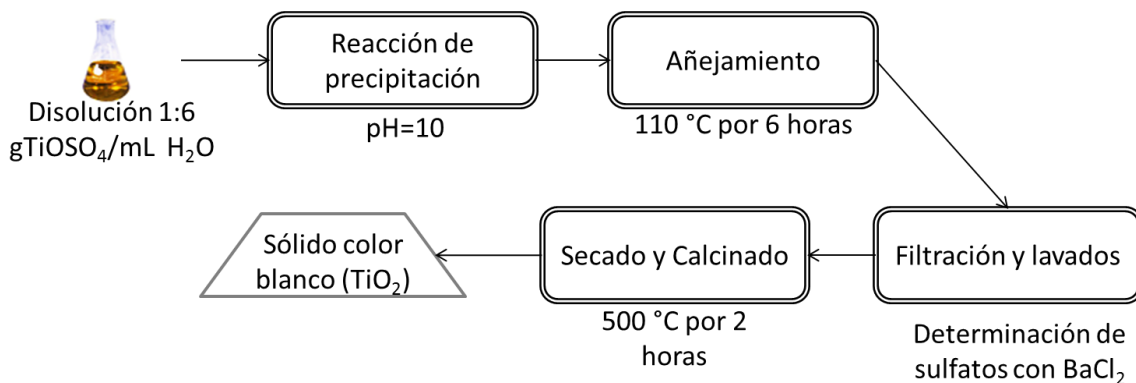


Figura 2.4 Diagrama para la síntesis de TiO_2 por el método de añejamiento.

Adicionalmente con el objetivo determinar la influencia del tiempo de añejamiento en las propiedades texturales del catalizador; se realizó una síntesis de 24 horas de añejamiento, tomando alícuotas a las 0, 2, 8 y 24 horas a partir del momento en que se alcanzó la temperatura de ebullición de la mezcla. Estas muestras fueron identificadas, para el estudio de sus propiedades físico-químicas, con las claves **Cat PA(0hrs, 2hrs, 8hrs y 24hrs)** respectivamente.

2.2.3 Tratamiento Hidrotérmico

Para la obtención del TiO_2 mediante el método de síntesis de Tratamiento Hidrotérmico, primero se realizó la precipitación (siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 2.2.2) utilizando una disolución con 69.62 g TiOSO_4 en 480 mL de H_2O y 220 mL de NH_4OH al 29% de NH_3 . La mezcla resultante obtuvo un valor final de pH igual a 9.95.

Para llevar a cabo el Tratamiento Hidrotérmico, se introdujo la mezcla en una autoclave de acero inoxidable Parr Instrument con controlador automático mod. 4848 y se mantuvo en agitación mecánica a 200 RPM, a una temperatura de 120 °C y presión autógena durante 6 horas.

Al final del tratamiento se obtuvo un gel de color blanco que se lavó con agua bidestilada hasta la eliminación de sulfatos, éste fue secado y calcinado a 500 °C por dos horas asignándosele la clave: **Cat HDT**. La Figura 2.5 presenta el diagrama de flujo seguido para la síntesis de óxido de titanio por éste método.

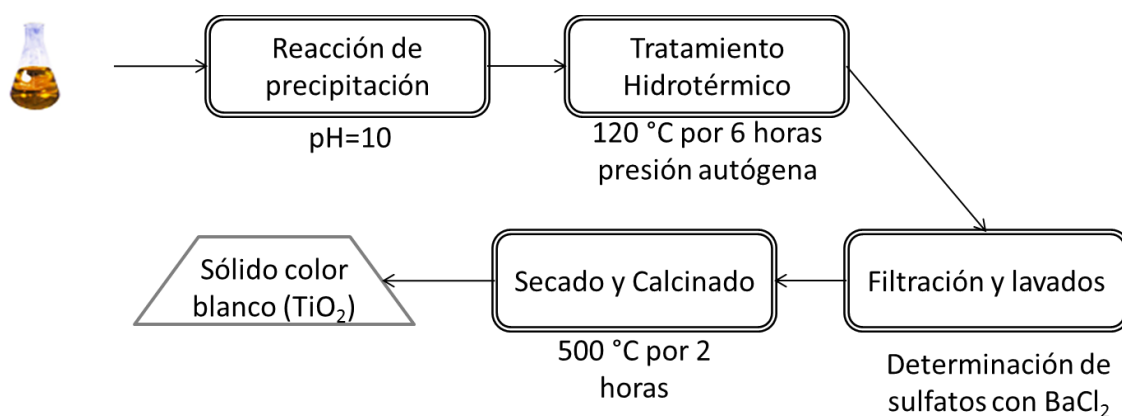


Figura 2.5 Diagrama para la síntesis de TiO_2 por el método de tratamiento hidrotérmico.

También para este método, se realizó un estudio del efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmico en las propiedades del catalizador, tomando alícuotas a los tiempos de 0, 2, 8 y 24 horas de tratamiento hidrotérmico las cuales fueron identificadas con las claves **Cat HDT (0, 2, 8 y 24 hrs)** para la caracterización de sus propiedades físico-químicas.

2.3 Técnicas de Caracterización

Las propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos fueron determinadas, en los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo y de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, utilizando las técnicas y procedimientos que se describen a continuación.

2.3.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Utilizando la técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX), se identificó de manera semicuantitativa la composición de los catalizadores de referencia y de los sintetizados.

Descripción de la técnica: Esta técnica se basa en que si los diferentes elementos de una muestra son capaces de emitir una radiación característica al ser bombardeados con rayos X, entonces estos elementos pueden ser identificados al analizar el espectro de la radiación emitida y las longitudes onda presentes. También debido a que las transiciones que originan las líneas espectrales implican electrones situados en orbitales no enlazantes, el espectro de un elemento es el mismo si se trata del elemento puro, su óxido o su sulfuro.

La FRX consiste entonces en colocar la muestra en un soporte e irradiarla con rayos X. Esta primera radiación causa que la muestra emita una segunda radiación de fluorescencia, la cual es analizada en un espectrómetro [71].

Procedimiento experimental: Se tomaron 0.5 gramos de las muestras pulverizadas y se colocaron en un soporte con película de polietileno Maylar. El análisis del espectro de radiación se llevó a cabo en un espectrómetro de fluorescencia XS-2 Ranger. Los resultados obtenidos fueron cuantificados como óxidos y reportados.

2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se determinó la fase cristalina de cada uno de los materiales obtenidos así como de los materiales de referencia, utilizando la técnica de difracción de rayos X.

Descripción de la técnica: La técnica de difracción de rayos X consiste en incidir un haz de rayos X a un sólido cristalino que debido a la simetría de agrupación de sus átomos, dichos rayos se difractan con diferentes intensidades y pueden generar un gráfico de la intensidad contra el ángulo de difracción aplicando la Ley de Bragg (Ecuación 2.6). Esta ley relaciona la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción y la distancia entre los planos [1].

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (2.6)$$

Procedimiento experimental: Para la medición de los patrones de difracción de rayos X, 0.5 gramos de las muestras pulverizadas fueron colocados en portamuestras de vidrio y analizadas en un difractómetro Siemens D-500, utilizando una longitud de onda de Cu $K\alpha_{1,2}=1.5418$ Angstroms y monocromador de haz secundario de Grafito. Las fases cristalinas fueron identificadas con una base de datos JCPDS.

2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La morfología del cristal y del catalizador fresco y los catalizadores sintetizados, fue determinada utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés).

Descripción de la técnica: La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que consiste en emitir un rayo de electrones que interactúa o pasa a través de una muestra focalizándose y ampliándose en un sistema de lentes magnéticos; con lo cual es posible obtener imágenes microscópicas de 200 hasta 5 Å.

En un microscopio electrónico de transmisión, el haz de electrones es confinado por dos lentes condensadores que controlan el brillo del haz, el cual pasa a través de una abertura e incide con la superficie de la

muestra. Los electrones pueden atravesar la muestra sin interactuar con sus átomos (transmisión), dispersarse elásticamente (difracción) o inelásticamente (intercambiando energía con los electrones de la muestra). Los electrones transmitidos son proporcionales al espesor de la muestra y éstos son los que son focalizados y ampliados en el sistema de lentes objetivo, para finalmente obtener una imagen [78].

Procedimiento experimental: Se colocó una capa ultrafina (de cada muestra) en un portamuestras analítico CompuStage de doble inclinación y bajo ruido. El porta-espécimen con la muestra, fue colocado en un microscopio electrónico de transmisión marca Tecnai G2 modelo F30 S-TWIN que opera a voltajes máximos de 300 kV. Las imágenes microscópicas fueron obtenidas utilizando el software Tecnai Imagin and Analysis y posteriormente fueron analizadas utilizando el software Digital Micrograph 3.4.

2.3.4 Adsorción-desorción de nitrógeno

Se obtuvieron los valores de las propiedades texturales de los catalizadores mediante la adsorción-desorción de nitrógeno (N_2) la cual se realizó siguiendo el procedimiento de los métodos ASTM-3663 [72], ASTM 4222 [73] y ASTM 4641 [74] para la determinación del área superficial específica, volumen total de poro y distribución promedio de poro respectivamente.

Descripción de la técnica: La adsorción-desorción de N_2 es una de las técnicas mayormente empleadas para determinar las propiedades texturales de una muestra. Esta técnica consiste en determinar, en el equilibrio, la presión parcial de N_2 (gas o líquido) adsorbido por un material a una temperatura constante de nitrógeno gaseoso a 300 °C o líquido a -196 °C.

El área superficial específica de una sustancia es determinada al medir el volumen de nitrógeno gas adsorbido a diferentes valores de baja presión. Las diferenciales de presión medidas son analizadas utilizando la ecuación de BET [72].

Como el N₂ y otros gases se adsorben sobre un sólido por fuerzas intermoleculares en multicapas, la ecuación de BET propone que la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio está dada por la siguiente ecuación (con la cual se obtiene la isoterma de adsorción):

$$n^s = \frac{n_m^s C p}{(P^\circ - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P^\circ} \right]} \quad (2.7)$$

Donde n^s es la cantidad de gas adsorbido, P° es la presión de vapor del adsorbato en el estado de condensación a la temperatura de adsorción (presión de saturación), P es la presión de equilibrio, n_m^s es el valor a la cobertura de la monocapa, C es la constante relacionada con el calor de adsorción de la primer capa y el calor de condensación del adsorbato [75].

Al linealizar la ecuación de BET se obtiene el valor de n_m^s (ordenada al origen) y utilizando el valor del área efectiva por molécula en la monocapa (a_m), el área superficial puede ser calculada con la siguiente ecuación:

$$A = a_m n_m^s \quad (2.8)$$

El valor del volumen de poro es determinado por la adsorción de N₂ líquido al máximo valor de presión relativa [73] y la distribución del tamaño de poro se obtiene con los datos de la isoterma de desorción de N₂. La ecuación de Kelvin (Ecuación 2.9 aplicada a N₂ líquido) permite

predecir el radio de poro cuando ocurre un llenado por condensación capilar determinado por la presión relativa [74].

$$r_k = \frac{9.574}{\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)} \quad (2.9)$$

Procedimiento experimental: Se tomaron 0.5 gramos de las muestras pulverizadas y se colocaron en un portamuestras dentro de un analizador automático de Área Superficial ASAP-2405 de la marca micrometrics; el cual cumple con los requisitos de los métodos ASTM antes mencionados. Antes de los análisis de adsorción-desorción de N₂, las muestras fueron desgasificadas al vacío a una temperatura de 300°C.

2.3.5 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier

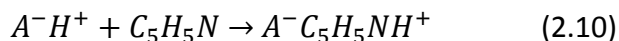
Utilizando la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se determinaron las propiedades ácido-base de los materiales obtenidos, utilizando las moléculas prueba: piridina y dióxido de carbono.

Descripción de la técnica: Esta técnica consiste en hacer pasar radiación infrarroja (IR) a través de una muestra; en la cual, parte de esta radiación es absorbida por la muestra y otra parte pasa a través de ella (transmisión). La energía resultante, analizada mediante el modelo matemático de Fourier, crea líneas espectrales específicas que representan la absorción y transmisión molecular de la muestra con lo que es posible identificar sus especies químicas o adsorbidas [76].

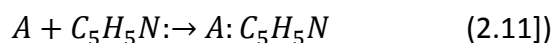
Por ejemplo, bases como el amonio (NH₃) y la piridina (C₅H₅N) pueden ser adsorbidas en diferentes sitios ácidos de un sólido, ya sean Bronsted o Lewis; estos tipos de adsorción pueden ser identificados y estimados

mediante la espectroscopia de infrarrojo. En el caso de la piridina las especies esperadas son C_5H_5NH para Bronsted y C_5H_5N para Lewis [75]:

Sitio ácido Bronsted (A^-H^+):



Sitio ácido Lewis (A):



Si la sustancia a adsorberse en la muestra es un ácido, por ejemplo, CS_2 ó CO_2 , se pueden identificar y estimar especies adsorbidas en diferentes sitios básicos. Si la adsorción involucra la transferencia de un protón de la especie adsorbida a la superficie, la basicidad es tipo Bronsted; mientras que si la especie adsorbida dona un par de electrones a la superficie la basicidad es tipo Lewis.

Procedimiento experimental: Se realizaron estudios de FTIR en las muestras para cuantificar sitios ácidos por adsorción de piridina y sitios básicos por adsorción de CO_2 .

Sitios ácidos: Las muestras fueron analizadas en forma de pastillas autosortadas, sometidas previamente a la activación "in situ" con vacío a 400 °C, antes de adsorber la piridina. El análisis de la termodesorción de piridina se llevó a cabo en un equipo espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo 8700 con resolución de 4 cm^{-1} y 50 barridos.

Sitios básicos: Previó a la adsorción de dióxido de carbono, las muestras fueron activadas sometiéndolas a tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta los 500 °C en flujo de nitrógeno "in situ", utilizando una cámara de reacción Spectratech equipada con ventanas

de fluoruro de calcio. Posteriormente a la adsorción de CO₂, se determinó la termodesorción de CO₂ en un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo Protege 460 con resolución de 4 cm⁻¹ y 50 barridos.

2.3.6 Microcalorimetría de adsorción

Con la finalidad de confirmar los resultados de FTIR en la adsorción de CO₂, se determinaron los calores de adsorción de CO₂ de las muestras sintetizadas utilizando la técnica de microcalorimetría de adsorción.

Descripción de la técnica: Generalmente la adsorción de un gas sobre un sólido es un proceso exotérmico y espontáneo, lo que implica un desprendimiento de energía denominado calor de adsorción. La microcalorimetría de adsorción es una técnica que mide la variación de energía producida cuando un determinado número de moles de gas es adsorbido a una temperatura constante en la muestra.

En la microcalorimetría se determina, mediante un calorímetro y cálculos termodinámicos, el calor diferencial de adsorción (ΔH_{ads}) en función de la cantidad adsorbida o cobertura del adsorbato (θ). Un tipo de calorímetro, utilizado para ésta determinación, es el Tian-Calvet; el cual consta de una vasija rodeada de termopares, que simultáneamente llevan a cabo la conducción térmica y miden el flujo de térmico [77].

Procedimiento experimental: Se colocaron entre 0.2-0.3 gramos, de cada muestra, dentro de una celda de cuarzo, la cual se colocó a su vez en un microcalorímetro tipo Tian-Calvet de la UASLP. Se realizó una desgasificación a un vacío de 10⁻⁴ Pa y un pretratamiento térmico a 400 °C con O₂. Posteriormente se realizó la microcalorimetría de adsorción realizando dosis sucesivas de CO₂ a una temperatura de 200 °C. Los datos de las señales de calor fueron adquiridos con el software Labview

y posteriormente trasladados a una gráfica de: calor de adsorción (kJ/mol) contra la cobertura ($\mu\text{mol/g}$).

2.4 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo en una Unidad de Micro-reacción (Super) Claus, de análisis en línea, diseñada y puesta en operación por el Instituto Mexicano del Petróleo. Esta unidad cuenta con los dispositivos necesarios para emular las condiciones de proceso en una unidad industrial de recuperación de azufre Claus, con la finalidad de evaluar el comportamiento catalítico de materiales sintetizados y del catalizador comercial (fresco y gastado).

Para la evaluación catalítica para la conversión de H_2S , SO_2 , COS y CS_2 en, se utilizó una mezcla de 1:4 gramos de catalizador con cuarzo, en un reactor de cuarzo con un diámetro interno de 1.5 cm y 25 cm de longitud conectado a la salida de un mezclador de gases tubular de acero inoxidable. La temperatura del reactor fue controlada por un horno de calentamiento por resistencias y el azufre elemental (producto de reacción) fue obtenido a temperatura ambiente en un condensador de vidrio pirex conectado a la salida del reactor. Tanto los gases de entrada, suministrados por controladores de flujo másico de la marca Brooks Mod. 5850i, como los productos de reacción, fueron analizados en un cromatógrafo de gases calibrado de la marca Bruker. Los gases de alimentación fueron determinados al inicio de cada evaluación utilizando un "bypass" del mezclador al cromatógrafo.

Tanto para las reacciones de hidrólisis de sulfuros (CS_2 y COS) y las reacciones conjuntas (Claus y de hidrolisis) el H_2O de reacción fue obtenida por arrastre de N_2 en un saturador-condensador de agua.

La Figura 2.6 presenta el diagrama de flujo e instrumentación de la unidad de micro-reacción.

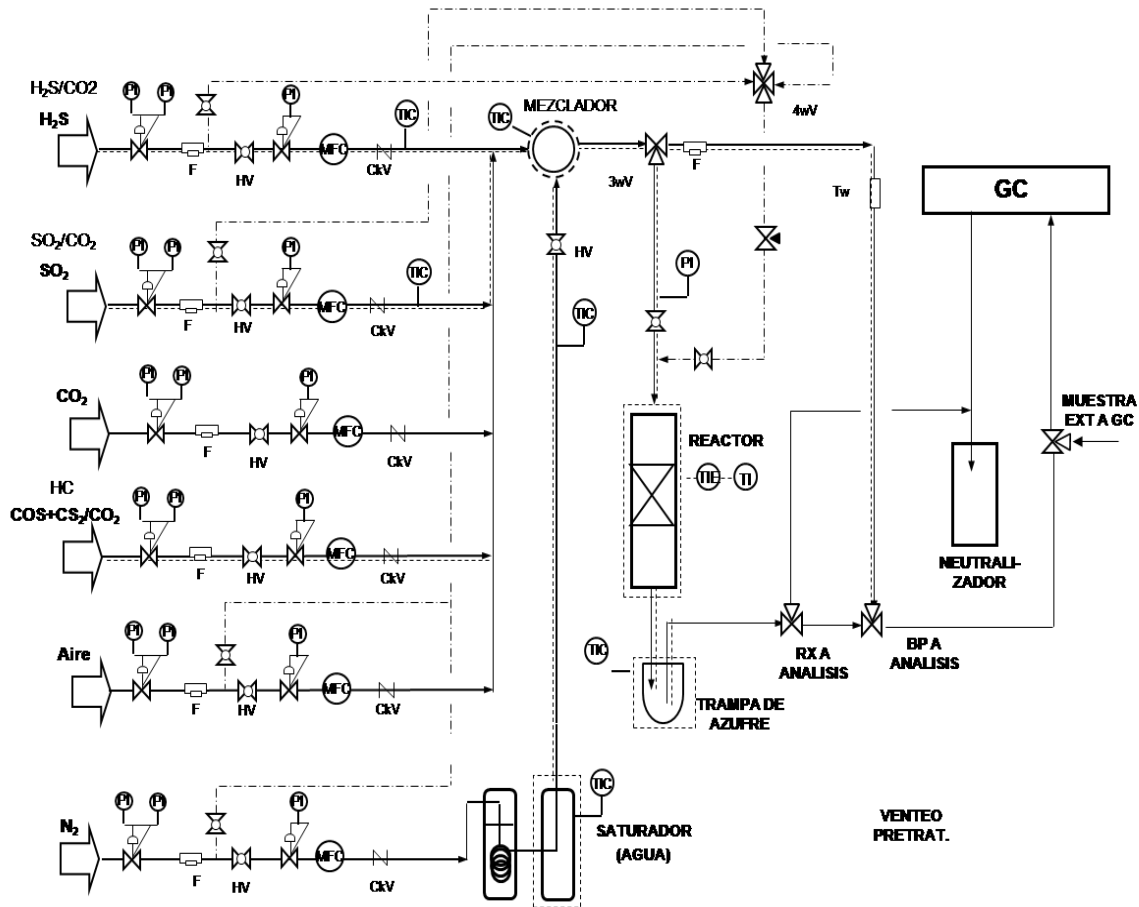


Figura 2.6 Diagrama de flujo e instrumentación de la unidad de micro-reacción.

En este sistema abierto a presión atmosférica, los flujos de gases de proceso, las temperaturas de las líneas, saturador y reactor, fueron controlados mediante un sistema de control, adecuado por GEO systems conectado a una interface Honeywell (Figura 2.7), la cual permitió fijar las condiciones de operación de acuerdo a las reacciones principales del primer reactor del proceso Claus Modificado.

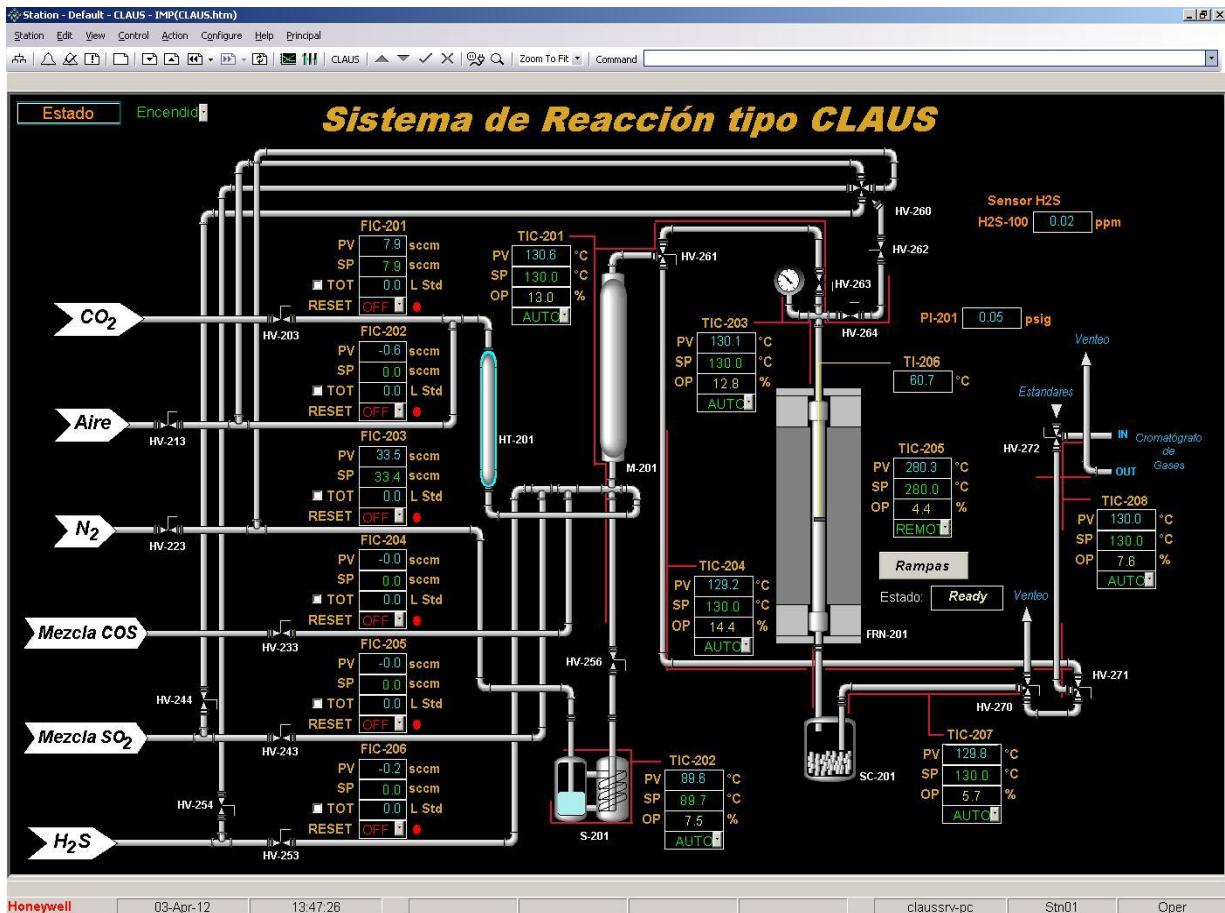


Figura 2.7 Pantalla de control del Software Honywell para el control de la Unidad de Micro-reacción.

2.4.1 Balance de materia

2.4.1.1 Balance a la entrada del reactor

En cada uno de los casos de evaluación fue necesario calibrar el cromatógrafo con una mezcla gaseosa de composición estándar (H_2S , CO_2 , N_2 , CS_2 , COS) suministrada por PRAXAIR de México, para el cálculo del factor cromatográfico (FC_i) mediante la Ecuación 2.12:

$$FC_i = \frac{\%mol \text{ de } i \text{ en mezcla estandar}}{\text{Area en el CG}} \quad (2.12)$$

Posteriormente, las fracciones molares iniciales (y_i) se calcularon utilizando FC_i y el área en el cromatógrafo, para cada análisis del bypass, con la Ecuación 2.12 sustituida a $\%mol_i$.

El flujo molar total alimentado (F_T°) al reactor fue calculado utilizando la Ley de Gas Ideal mediante la Ecuación 2.13:

$$F_T^\circ = \frac{PF_{vol}^\circ}{RT} \quad (2.13)$$

Donde P es la presión de operación (atmosférica), R es la constante de gas ideal, igual a 0.0825 atm L/mol K; T es la temperatura de operación y F_{vol}° es el flujo volumétrico total otorgado por los controladores de flujo para cada componente.

Los flujos molares a la entrada del reactor fueron calculados mediante la Ecuación 2.14.

$$F_i^\circ = F_T^\circ y_i \quad (2.14)$$

Los flujos másicos alimentados al reactor fueron calculados con la Ecuación 2.15.

$$G_i^\circ = F_i^\circ M_i \quad (2.15)$$

De esta manera se obtuvo la composición de alimentación al reactor.

2.4.1.2 Balance a la salida del reactor

Para determinar los flujos molares a la salida del reactor se utilizó el método del estándar interno del cromatógrafo, en donde se utilizan como base los valores de un componente inerte (en este caso Nitrógeno) de la mezcla debido a que su flujo molar (F_{stdi}) es el mismo a

la entrada y a la salida del reactor; entonces, el flujo molar por componente puede ser calculado mediante la Ecuación 2.16.

$$F_i = \frac{F_{stdi}M_{stdi}A_iFC_i}{A_{stdi}FC_{stdi}M_i} \quad (2.16)$$

Para las evaluaciones se consideró al nitrógeno como estándar interno por lo que la Ecuación 2.16 se redujo a la siguiente ecuación:

$$F_i = \frac{F_{N_2}}{(A_{N_2}FC_{N_2})(A_iFC_i)} \quad (2.17)$$

Asumiendo que el flujo de N₂ es el mismo durante toda la experimentación se determinaron los flujos molares finales, y se utilizó la Ecuación 2.18 para determinar los flujos másicos por componente.

$$G_i = F_iM_i \quad (2.18)$$

Las conversiones porcentuales de cada componente fueron calculadas con los flujos másicos determinados a la entrada y a la salida del reactor mediante la Ecuación 2.19.

$$\%x_i = \frac{G_i^o - G_i}{G_i^o} * 100 \quad (2.19)$$

Las condiciones de operación para cada evaluación de la actividad catalítica se presentan en los siguientes puntos del desarrollo experimental.

2.4.2 Reacción Claus

Con el objetivo de establecer la línea base de actividad que presentara el catalizador comercial de origen, se evaluó la actividad de las muestras **Cat F** y **Cat G** conforme a la reacción de H₂S con SO₂ (Ecuación 1.14),

manteniendo una relación molar de H₂S/SO₂ igual a 2. Las condiciones de la evaluación se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Condiciones de operación para evaluación de la reacción Claus.

Temperatura	250 °C
W/F_{H2S}	10 g _{cat} ·h/mol
Componente	Composición teórica de alimentación (% mol)
H ₂ S	4.6
SO ₂	2.3
Inertes (N ₂ +CO ₂)	93.1

Adicionalmente se evaluó, bajo estas mismas condiciones, el catalizador fresco en la fase rutilo, obtenido por calcinación a una temperatura de 1000 °C durante 4 horas.

2.4.3 Reacción de hidrólisis de sulfuros

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, durante la etapa térmica del proceso Claus se forma disulfuro de carbono (CS₂) y sulfuro de carbonilo (COS), los cuales deben ser convertidos a H₂S para evitar pérdidas de hasta el 50% en la recuperación de azufre en la etapa catalítica [27]; por lo que se evaluó la actividad conforme a las reacciones de hidrolisis de sulfuros (Ecuaciones 1.15 y 1.16) de los catalizadores sintetizados y de referencia a las condiciones de operación que se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Condiciones de operación para evaluación de las reacciones de hidrólisis.

Temperatura	280 °C
W/F_{H2S}	10 g _{cat} ·h/mol
Componente	Composición teórica de alimentación (% mol)
COS	0.9
CS ₂	0.1
H ₂ O	23.0
Inertes (N ₂ +CO ₂)	73.7

2.4.4 Reacciones conjuntas (Claus + hidrólisis de sulfuros)

Tabla 2.3 Condiciones de operación para evaluación de las reacciones conjuntas.

Temperatura	280 °C
W/F_{H2S}	84 g _{cat} ·h/mol
W/F_{COS+CS2}	10 g _{cat} ·h/mol
Componente	Composición teórica de alimentación (% mol)
H ₂ S	4.6
SO ₂	2.3
COS	0.9
CS ₂	0.1
H ₂ O	23
Inertes (N ₂ +CO ₂)	69.1

En esta parte de la evaluación fueron seleccionados el catalizador gastado y los catalizadores que presentaron actividad en las reacciones

de hidrólisis de sulfuros, debido a que éstos representan una factibilidad para ser utilizados en proceso Claus Modificado. La composición de alimentación se realizó con el propósito de simular las condiciones de operación en una planta Claus de nivel industrial. Las condiciones de la evaluación catalítica se presentan en la Tabla 2.3.

Capítulo 3

3 Discusión de Resultados

3.1 Composición química

3.1.1 Identificación de la composición del catalizador fresco y su cambio con el tiempo de operación.

Como se mencionó en la introducción, el objetivo principal del proyecto fue regenerar las propiedades iniciales del catalizador Claus; por lo que fue necesario determinar la composición del catalizador comercial fresco, así como los cambios que éste pudo haber tenido durante el tiempo de operación. En la Tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos de la fluorescencia de rayos X para el catalizador fresco y el catalizador gastado.

Tabla 3.1 Composición semicuantativa del catalizador fresco y gastado

	<i>TiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>SO₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>ZrO₂</i>
	%p	%p	%p	%p	%p	%p	%p	%p
Cat F	90.34	4.40	3.44	0.93	0.40	0.19	0.07	0.02
Cat G	89.25	4.41	5.05	0.51	0.36	0.16	0.01	0.02

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 3.1; el catalizador fresco está compuesto por 90.34% en peso de TiO_2 y en menor proporción por CaO , SO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Nb_2O_5 , Fe_2O_3 y ZrO_2 . La presencia de éstos últimos compuestos puede originarse en la fuente de obtención del catalizador comercial; ya que por ejemplo, como lo menciona Fouad O. A. [79], la escoria de titanio puede contener un alto contenido de sílice, calcio, magnesio, hierro y de 55 al 60% de TiO_2 ; por lo que si se

utilizó una fuente de este tipo para la obtención de Cat F puede que alguna fracción de estos compuestos permanezca hasta la obtención del TiO₂ puro.

Otra posibilidad es que estos compuestos hayan sido agregados a Cat F, sobre todo el CaO que tiene una fracción mayor al 4%. Un ejemplo, es el catalizador a base de TiO₂ patentado por Nedetz et. al. [82] al cuál se le realiza la adición de algún sulfato u óxido de calcio, bario, estroncio o magnesio; con la finalidad de reducir las reacciones laterales en sistemas de cogeneración en donde se lleva a cabo la hidrólisis de COS y/o HCN.

Tomando los resultados de la Tabla 3.1 y suponiendo que el valor de %p de SO₃ reportado en Cat F y Cat G, corresponde a sulfato de calcio (CaSO₄); indicaría que posiblemente el óxido de titanio fue obtenido por la ruta de los sulfatos y posteriormente se le agregó un precursor de calcio; por ejemplo CaO (que es agregado industrialmente en catalizadores a base de alúmina como se mencionó en la sección 1.2) con lo que se formaría CaSO₄ por la reacción (Ecuación 3.1) con el H₂SO₄ remanente del proceso de producción.



Es así como, el aumento de SO₃ en el catalizador gastado se podría asociar a la sulfatación del CaO agregado a Cat F. El planteamiento de ésta hipótesis se debe a que el óxido de titanio tiene una sulfatación reversible y al realizar el balance por moles (utilizando la Ecuación 3.2), se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 3.2, con los cuales fue posible relacionar directamente los moles de CaO con SO₃.

$$moles_x = \frac{\%w}{PM_x} \quad (3.2)$$

Tabla 3.2 Moles de componente en 100 gramos de catalizador

	<i>TiO₂</i> <i>moles</i>	<i>CaO</i> <i>moles</i>	<i>SO₃</i> <i>moles</i>	<i>Al₂O₃</i> <i>moles</i>	<i>SiO₂</i> <i>moles</i>	<i>Nb₂O₅</i> <i>moles</i>	<i>Fe₂O₃</i> <i>moles</i>	<i>ZrO₂</i> <i>moles</i>
Cat F	1.131	0.078	0.043	0.009	0.007	0.001	0.000	0.000
Cat G	1.118	0.079	0.063	0.005	0.006	0.001	0.000	0.000

Sin considerar los componentes con menos de 0.01 moles y suponiendo que los moles de SO₃ tienen una relación 1:1 con los moles de CaO (para ser cuantificados como CaSO₄); la composición en %p principal de los catalizadores (fresco y gastado) sería la que se presenta en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Composición calculada para el catalizador fresco y gastado

	<i>TiO₂ %p</i>	<i>CaO %p</i>	<i>CaSO₄ %p</i>
Cat F	90.34	2.00	5.85
Cat G	89.25	0.87	8.60

Con éste análisis es posible inferir que el catalizador comercial fresco (Cat F) no sufre un cambio significativo en su composición que pueda afectar directamente su actividad durante el tiempo de operación; sólo disminuye el 1.09%p de TiO₂ debido al aumento de la fracción de CaSO₄ ocasionado por la posible sulfatación del 56.5% del CaO de la composición original.

3.1.2 Composición química de los catalizadores sintetizados

En cuanto al análisis de FRX para los catalizadores sintetizados a partir del catalizador gastado (Tabla 3.4); se reporta más del 95% en peso de óxido de titanio y en menor proporción CaO y SO₃.

Tabla 3.4 Composición semicuantitativa de los catalizadores sintetizados

	<i>TiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>SO₃</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>Nb₂O₅</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>ZrO₂</i>
	%p	%p	%p	%p	%p	%p	%p
Cat HT	95.46	4.17	0.00	0.26	0.10	0.00	0.01
Cat PA	96.47	1.90	0.50	0.44	0.22	0.09	0.02
Cat HDT	96.64	2.63	0.16	0.24	0.22	0.09	0.02

Para la síntesis por hidrólisis térmica (Cat. HT), añejamiento (Cat. PA) y tratamiento hidrotérmico (Cat. HDT), se reportaron 0, 0.50 y 0.16 % en peso de SO₃ respectivamente, confirmando que el SO₃ identificado en el catalizador comercial (Tabla 3.1), puede provenir de la presencia de CaSO₄ en la formulación de origen. Ya que el CaSO₄ es ligeramente soluble en agua a 20 °C (200mg por 100 mL de agua) [80] logró ser separado durante los lavados, mientras que el CaO que es muy poco soluble en agua a temperaturas menores a 15 °C [81] quedó como remanente en la síntesis de los nuevos catalizadores.

3.2 Estructura cristalina

3.2.1 Fases cristalinas en el catalizador comercial

Como se muestra en el difractograma obtenido por DRX (Figura 3.1), la fase cristalina del óxido de titanio identificada en el catalizador comercial fresco (Cat. F) fue anatasa; la cual presenta el plano característico o pico de mayor intensidad (101) a 25° del ángulo 2θ. En el caso del catalizador gastado, además de la fase anatasa, se observó la presencia de la fase rutilo, identificada por su pico de mayor intensidad (110) a 27.5° de 2θ y en menores proporciones se identificaron los compuestos de calcio tales como: perovskita CaTiO₃/CaO-TiO₂ y sulfato de calcio CaSO₄.

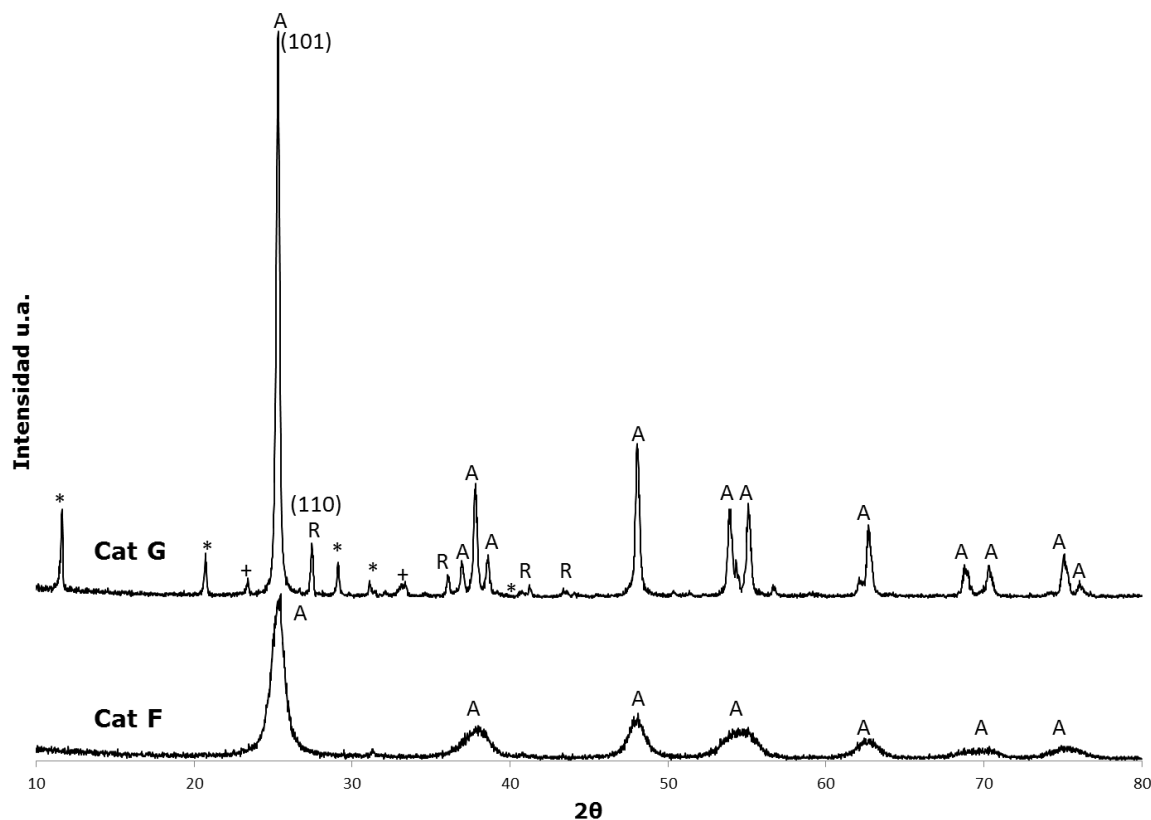


Figura 3.1 Difractograma obtenido por DRX del catalizador comercial fresco y gastado. Óxido de titanio en fase anatasa (A), óxido de titanio en fase rutilo (R), CaSO_4 (*), Perovskita $\text{CaTiO}_3/\text{CaO-TiO}_2$ (+).

Cabe mencionar que en Cat F no se detectaron las fases cristalinas de CaSO_4 , perovskita y/o CaO ; esto debido posiblemente a que la fracción de óxido de titanio en fase anatasa es considerablemente mayor que la de estos compuestos de calcio. Además, el ensanchamiento y la baja intensidad del patrón de difracción revelan la presencia de material amorfo o baja cristalinidad en Cat F.

Con los resultados del análisis de DRX y utilizando la Ecuación 3.3 [83] se determinaron los porcentajes relativos de óxido de titanio en fase anatasa que se presenta en la Tabla 3.5.

$$\%anatasa = \frac{I_{anatasa(101)}}{I_{anatasa(101)} + I_{rutilo(110)}} \times 100 \quad (3.3)$$

Tabla 3.5 Porcentaje de fase cristalina del TiO₂ en el catalizador comercial fresco y gastado.

	<i>% anatasa</i>	<i>% rutilo</i>
Cat. F	100	0
Cat. G	91	9

De esta tabla se observa que el catalizador fresco obtuvo una transición de fase anatasa a rutilo del 9% a la temperatura entre 220 y 300 °C durante los 4-6 años de operación. De esta forma se demuestra que el envejecimiento por efecto térmico en el óxido de titanio, a temperaturas menores a 300 °C es lento en comparación a la que ocurre a temperaturas mayores a 600 °C; como lo han demostrado varios autores, entre ellos Pyung Soo Ha et. al. [84] quien que demostró que a tiempos de calcinación de una hora, el óxido de titanio en fase anatasa, sintetizado por añejamiento de 2 horas, tiene temperaturas iniciales de transición de 550 °C.

Sin embargo, aunque la transición de fase cristalina durante el proceso Claus es lento, este tipo de desactivación es irreversible; por lo que se requiere de un proceso químico para regenerar la fase cristalina de Cat G, como el realizado en los catalizadores sintetizados y cuyos resultados se presentan en el siguiente punto.

3.2.2 Fase cristalina en los catalizadores sintetizados

Como se puede observar en la Figura 3.2 (en cada una de las muestras) se detectó el pico de mayor intensidad (101) a aproximadamente 25° de difracción 2θ, lo que significa, que utilizando como precursor el TiOSO₄ obtenido por la digestión ácida de Cat G, se puede regenerar la fase cristalina del TiO₂, ya sea por hidrolisis térmica (Cat HT), añejamiento (Cat PA) o tratamiento hidrotérmico (Cat HDT).

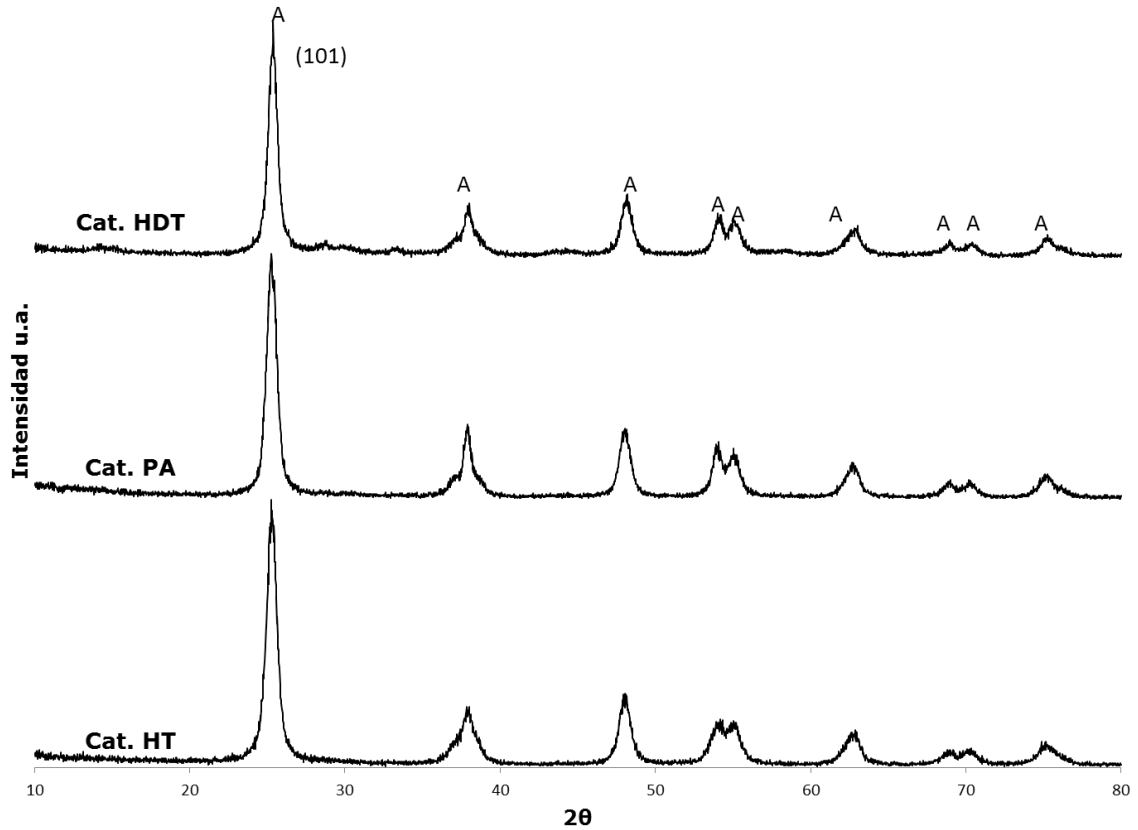


Figura 3.2 Difractograma de los catalizadores sintetizados.

3.2.3 Estimación del tamaño de cristal

Para estimar el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer (Ecuación 3.4) siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [86] utilizando el valor de $\lambda=1.5418$ y una constante de $K=0.9$ suponiendo que los cristales poseen una morfología semiesférica. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.6.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta) \cdot \cos\theta} \quad (3.4)$$

Tabla 3.6 Tamaño de cristal (anatasa)

Catalizador	Cat G	Cat HDT	Cat HT	Cat PA	Cat F
(nm)	31.9	12.1	11.1	10.1	7.2

Comparando el tamaño de cristal de Cat G y Cat F, es posible determinar que durante el tiempo de operación del proceso Claus ocurre un fenómeno de sinterización (crecimiento del cristal) sobre el TiO₂ del catalizador comercial, originando que los cristales de anatasa crezcan por aglomeración o coalescencia a más de cuatro veces su tamaño original (de 7.2 a 31.9 nm), reduciendo así su área superficial específica y por ende su actividad catalítica.

También se observa que al llevar a cabo la digestión ácida de Cat G y la síntesis por los tres métodos presentados, el óxido de titanio se regenera a tamaños de cristal en un rango de 10.1 a 12.1 nm con una diferencia de más de 3 nm con respecto a Cat F.

3.2.4 Estabilidad térmica de fase cristalina

Tabla 3.7 Porcentaje de fase cristalina en los catalizadores calcinados

	<i>% anatasa</i>	<i>% rutilo</i>
Cat. F	44.9	55.1
Cat. HT	0.0	100
Cat. PA	1.4	98.6
Cat. HDT	0.8	99.2
Cat. PA(0hrs)	0.7	99.3
Cat. PA(24hrs)	100.0	0.0
Cat. HDT(0hrs)	0.0	100.0
Cat. HDT(24hrs)	0.0	100.0

Para la estimación de la estabilidad térmica, es decir, la resistencia a la transición de la fase anatasa a rutilo, cada uno de los catalizadores calcinados a 900 °C durante 2 horas, fueron analizados por DRX. Los resultados obtenidos por la DRX de estas muestras se presentan en la Figura 3.3, de la cual se obtuvieron los valores que se presentan en la

Tabla 3.7 sobre el porcentaje de fase cristalina determinados con la Ecuación 3.3.

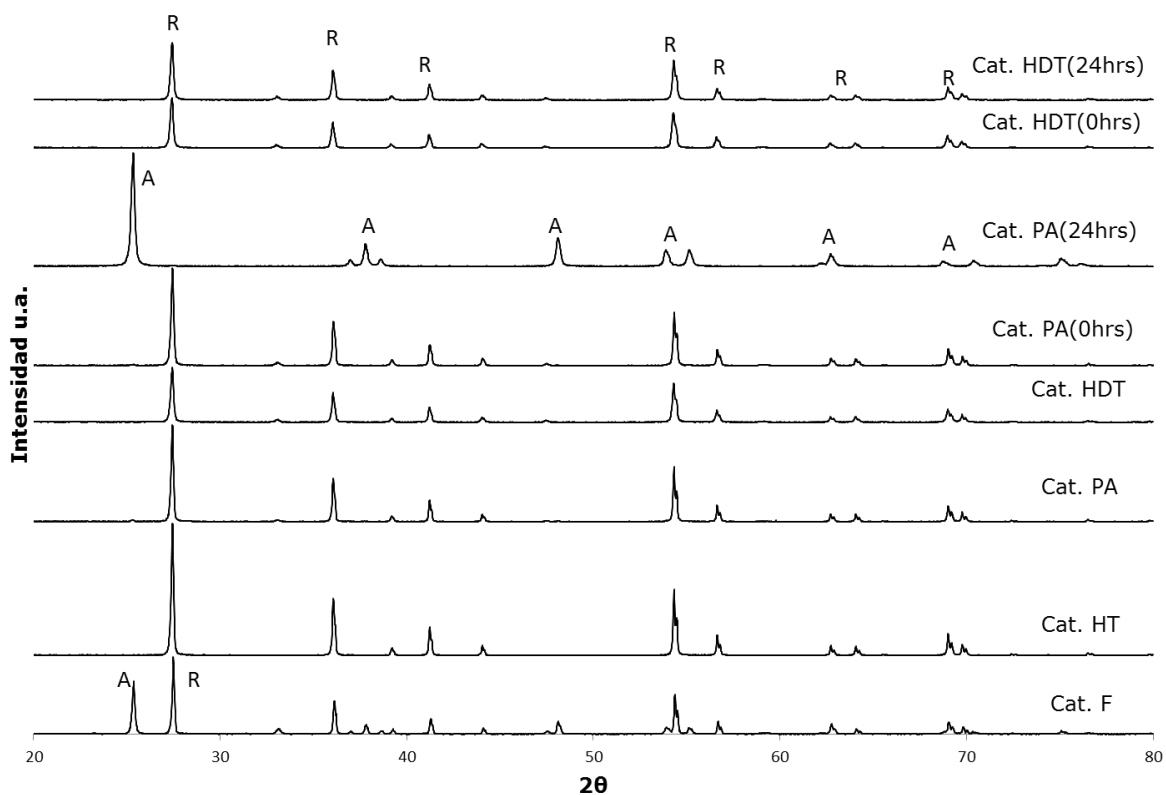


Figura 3.3 Difractograma de muestras calcinadas a 900 °C. Anatasa (A) y Rutilo (R).

De la Figura 3.3 y la Tabla 3.7 se puede observar que todos los catalizadores sintetizados, a excepción del obtenido por añejamiento de 24 horas, presentaron un cambio de fase de anatasa a rutilo del 100%. El catalizador Cat PA(24hrs) mantuvo el 100 % de anatasa mientras que el catalizador Cat F mantuvo el 44.9%.

Aunque aún no se han establecido por completo todas las variables físicas, químicas o estructurales que brindan la estabilidad térmica de la fase anatasa; un análisis teórico realizado por Hengzhong Zhang [40] estipula que la estabilidad de fase entre anatasa y rutilo se invierte a

temperaturas menores a 525 °C cuando el tamaño de cristal es menor a 14nm.

Siguiendo ésta hipótesis y de acuerdo al tamaño de cristal estimado anteriormente (Tabla 3.6); Cat HT, Cat PA y Cat HDT presentarían una estabilidad térmica de fase cristalina para ser utilizados a las condiciones de operación del proceso Claus (250-300 °C). No obstante, la velocidad de cristalización está en función del tiempo y la temperatura; por lo que notablemente Cat F posee una mayor estabilidad al mantener 44.9% de la fase anatasa a la temperatura de 900°C.

La estabilidad térmica en Cat F, puede estar asociada tanto al tamaño de cristal como a la presencia de CaO o CaSO₄, los cuales podrían reducir el proceso de cambio de fase como ha ocurrido en estudios con mezclas de TiO₂ con CeO, CuO [85] y Nb [41]. O bien, dicha estabilidad, puede estar asociada al método de obtención de la fase anatasa en Cat F; por ejemplo, el estudio realizado por Pyung Soo Ha et. al. [84] demostró que factores, tales como la etapa de lavado realizada con etanol y butanol, aumenta el intervalo de la temperatura de transición de fase de 550-925 a 800-1100 °C.

En este caso, la muestra Cat PA(24hrs) comprueba que es posible obtener una mayor estabilidad de fase aumentando el tiempo de añejamiento durante la síntesis del TiO₂. También se demuestra que el comportamiento térmico del TiO₂ no siempre va a ser idéntico con respecto al tamaño de cristal, puesto que estimando el tamaño de cristal de Cat PA(24hrs) se obtuvo un valor de 10.2 nm que es prácticamente el mismo al obtenido por la muestra Cat PA (con 6 horas de añejamiento).

Aunque no se puede dar una explicación acertada sobre éste fenómeno, se cree que las variaciones en las características superficiales (energía superficial, tensión superficial, energía de formación de fase) son originadas durante los métodos de síntesis del TiO_2 , causando un número diferente de sitios de nucleación o radios de núcleos, que pueden cambiar la cinética de cristalización e inclusive la secuencia de transformación de fase [87,88].

Si bien los resultados obtenidos por este análisis son insuficientes para establecer una cinética de cristalización, se determinó el crecimiento del cristal de anatasa en Cat F y Cat PA(24hrs) de 500 a 900 °C (Figura 3.4); con lo cual, aparentemente la muestra Cat PA(24hrs) tiene una velocidad de cristalización menor que el catalizador comercial Cat F, lo que implicaría una menor velocidad de desactivación por sinterización durante el tiempo de operación en el proceso Claus.

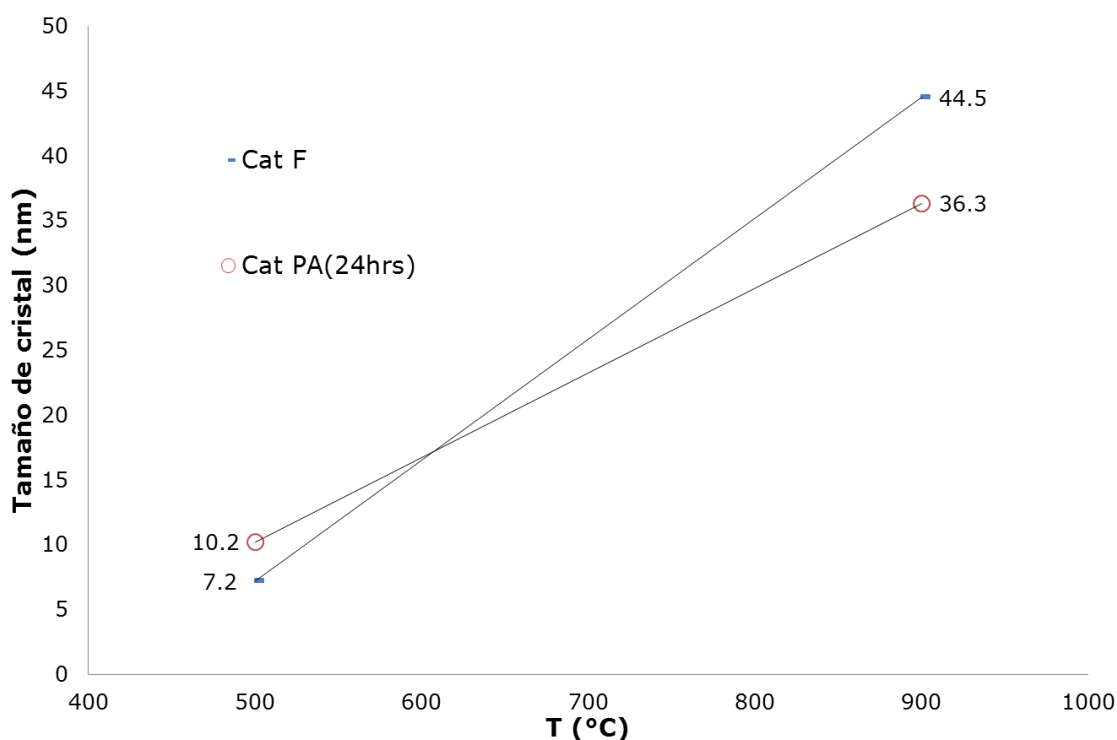


Figura 3.4 Crecimiento del cristal de anatasa en Cat F y Cat PA(24hrs)

3.3 Análisis por microscopía electrónica de transmisión

3.3.1 Morfología y tamaño de cristal

En las siguientes figuras se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés); en las cuales se incluyen fotografías con acercamientos máximos de 90 nm para las muestras Cat F, Cat HT, Cat PA y Cat HDT.

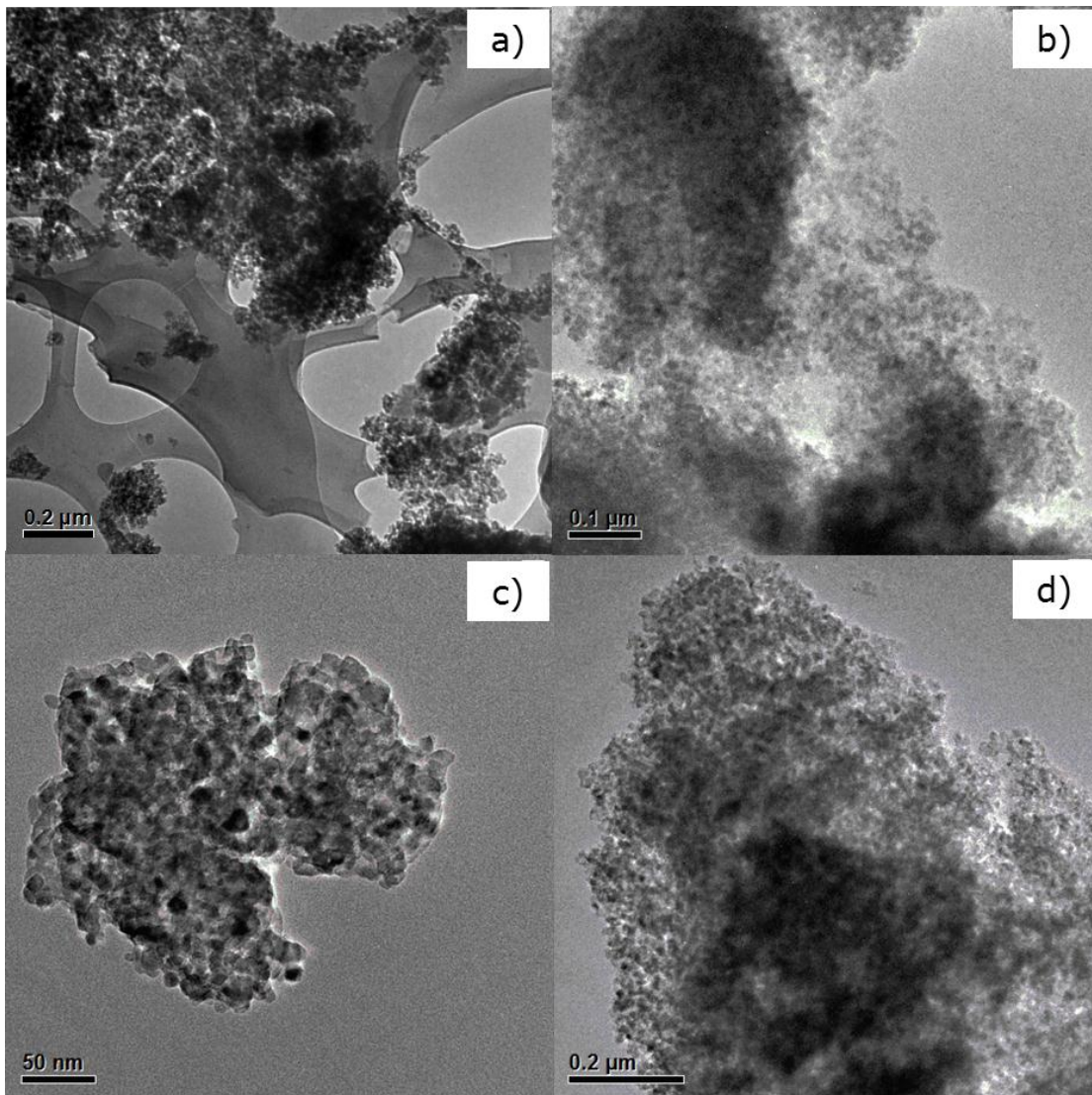


Figura 3.5 Imágenes de a) Cat F, b) Cat HT c) Cat PA y c) Cat HDT obtenidas por TEM a 1.5, 0.75, 0.4 y 1 μm, respectivamente.

En la Figura 3.5 se observa que las muestras presentan agregados irregulares constituidos por nanopartículas de TiO_2 esféricas, poco dispersas y relativamente uniformes. En el caso de Cat F (inciso a) se detectó también una delgada película de material amorfo correspondiente posiblemente a CaO ó CaSO_4 ; en otros trabajos este tipo de material ha sido asociado a películas de carbono en donde se depositan los cristales de TiO_2 [89].

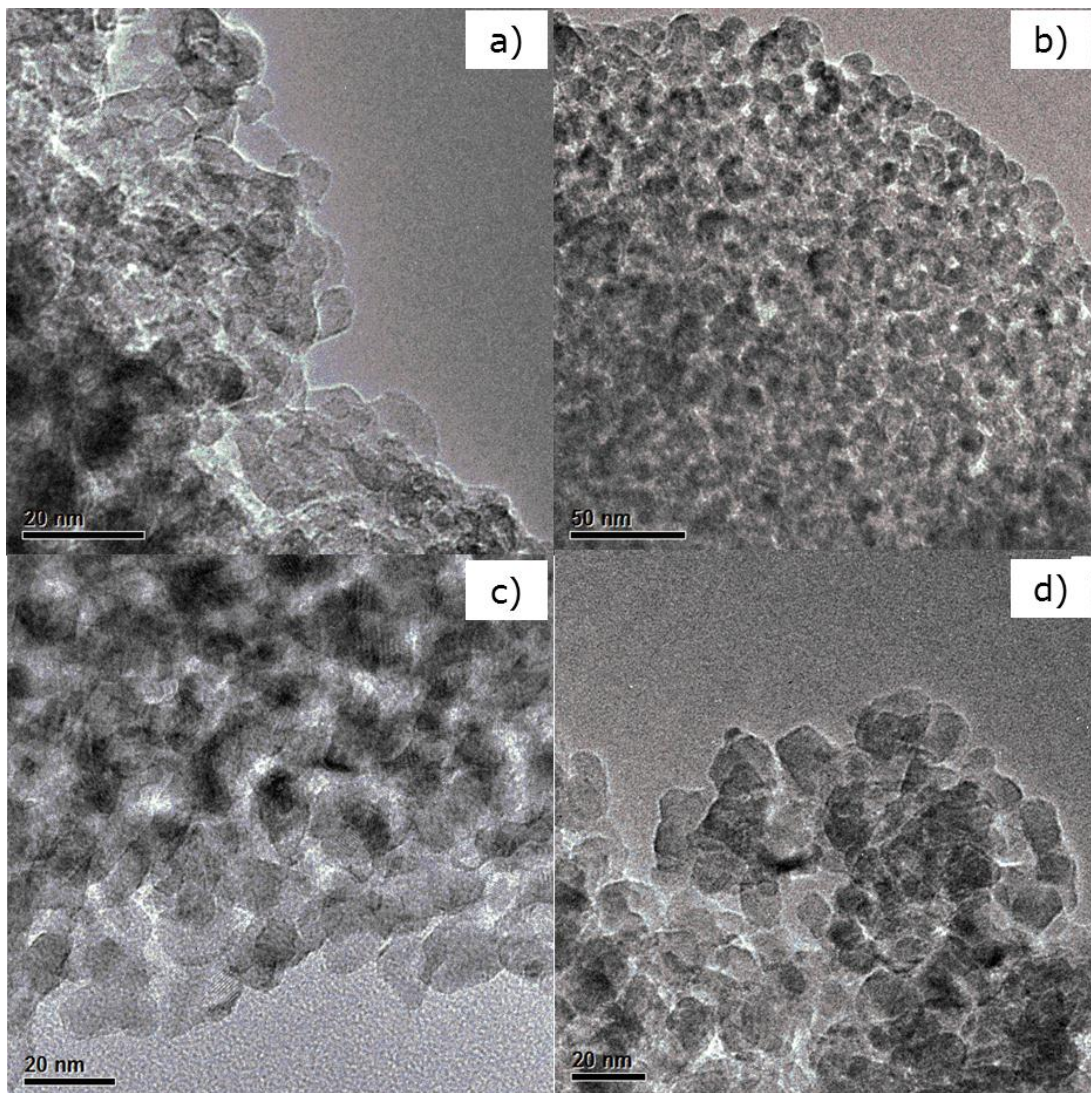


Figura 3.6 Imágenes de a) Cat F b) Cat HT c) Cay PA y d) Cat HDT obtenidas por TEM a 90, 120, 230 y 150 nm, respectivamente.

En la Figura 3.6 es posible distinguir la morfología esferoide de las nanopartículas de TiO_2 ; siendo en Cat F de menor uniformidad que en los catalizadores sintetizados. Considerando que estas nanopartículas corresponden a cristales de TiO_2 , se determinó el tamaño de 20 de estas, claramente definidas, utilizando el programa Digital Micrograph. Estos resultados se reportan en los histogramas de frecuencia de la Figura 3.7.

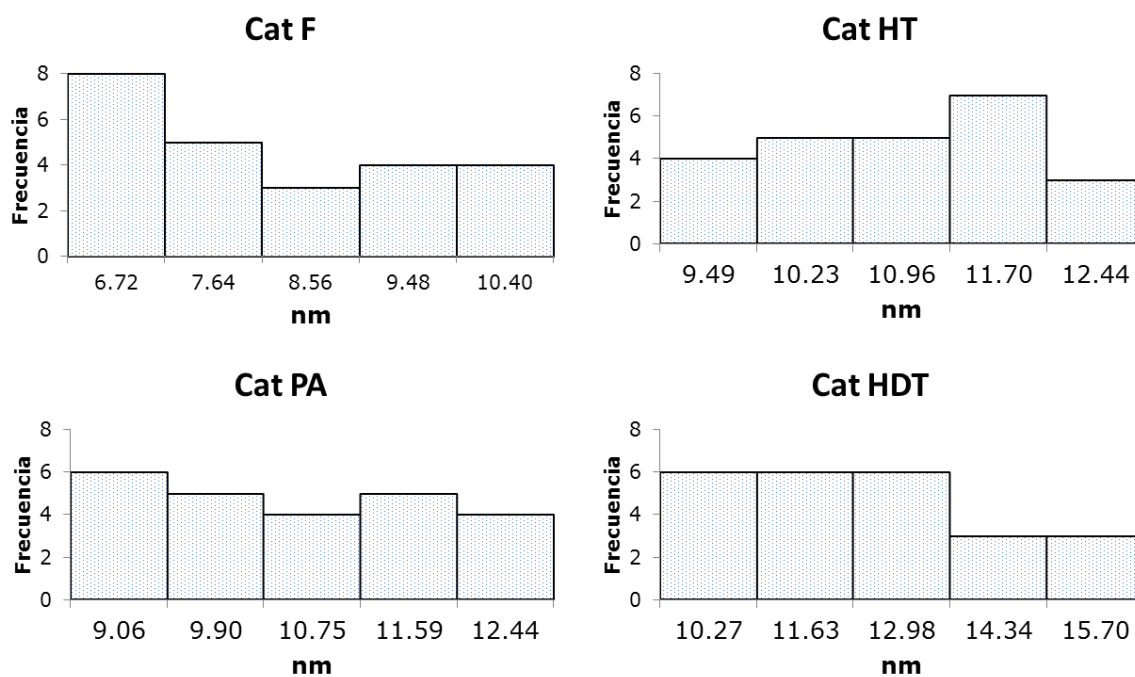


Figura 3.7 Histogramas de frecuencia en el diámetro de partículas de los catalizadores Cat F, Cat HT, Cat PA y Cat HDT

Con estos datos fue posible calcular el tamaño promedio de cristal (tpc) y la desviación estándar (σ) que se presentan en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Tamaño promedio de cristal y desviación estándar

<i>Catalizador</i>	<i>Cat HDT</i>	Cat HT	<i>Cat PA</i>	Cat F
tpc (nm)	11.7	10.7	10.1	7.5
σ	1.8	1.4	1.0	1.7

El valor del tamaño de cristal (tpc) obtenido por éste análisis fue aproximado al obtenido por la ecuación de Scherrer en el capítulo 3.2.3, con una diferencia ± 0.4 nm, corroborando así el orden en el tamaño de cristal establecido anteriormente.

El valor de σ podría proporcionar información sobre la heterogeneidad en el tamaño de los cristales, indicando que el tratamiento hidrotérmico utilizado para la obtención de Cat HDT provoca mayores variaciones y tamaños de cristales que los métodos de hidrólisis térmica y añejamiento para Cat HT y Cat PA, respectivamente. También cabe mencionar que en Cat HDT se identificaron cristales de hasta 15.7 nm indicando que posiblemente el crecimiento de cristal durante la calcinación se acelera cuando se realiza un tratamiento hidrotérmico para la síntesis de óxido de titanio.

3.3.2 Cristalinidad

Con las imágenes de alta resolución (HRTEM) presentadas en la Figura 3.8 se confirmó la cristalinidad (la cual forma patrones de Moiré) [90] correspondiente a la fase tetragonal anatasa (identificada por DRX) en cada una de las muestras.

Los patrones de difracción (ubicados en la esquina superior izquierda de cada inciso) se obtuvieron con el software Digital Micrograph para comparar cualitativamente la cristalinidad entre las muestras. La baja intensidad y brillo del patrón de difracción en Cat F (inciso a) indica que el TiO_2 se encuentra parcialmente amorfo ocasionando baja cristalinidad (como se mencionó en el análisis de su difractograma en el punto 3.2.1). También es posible que entre los cristales de TiO_2 se encuentre materia amorfa a base de calcio disminuyendo la cristalinidad de la muestra.

Por otra parte, el catalizador Cat HDT (inciso d) presenta un patrón de difracción mejor definido revelando mayor cristalinidad que los catalizadores Cat HT (inciso b) y Cat PA (inciso c), siendo éste último el que presenta mayor similitud con el patrón de difracción de Cat F.

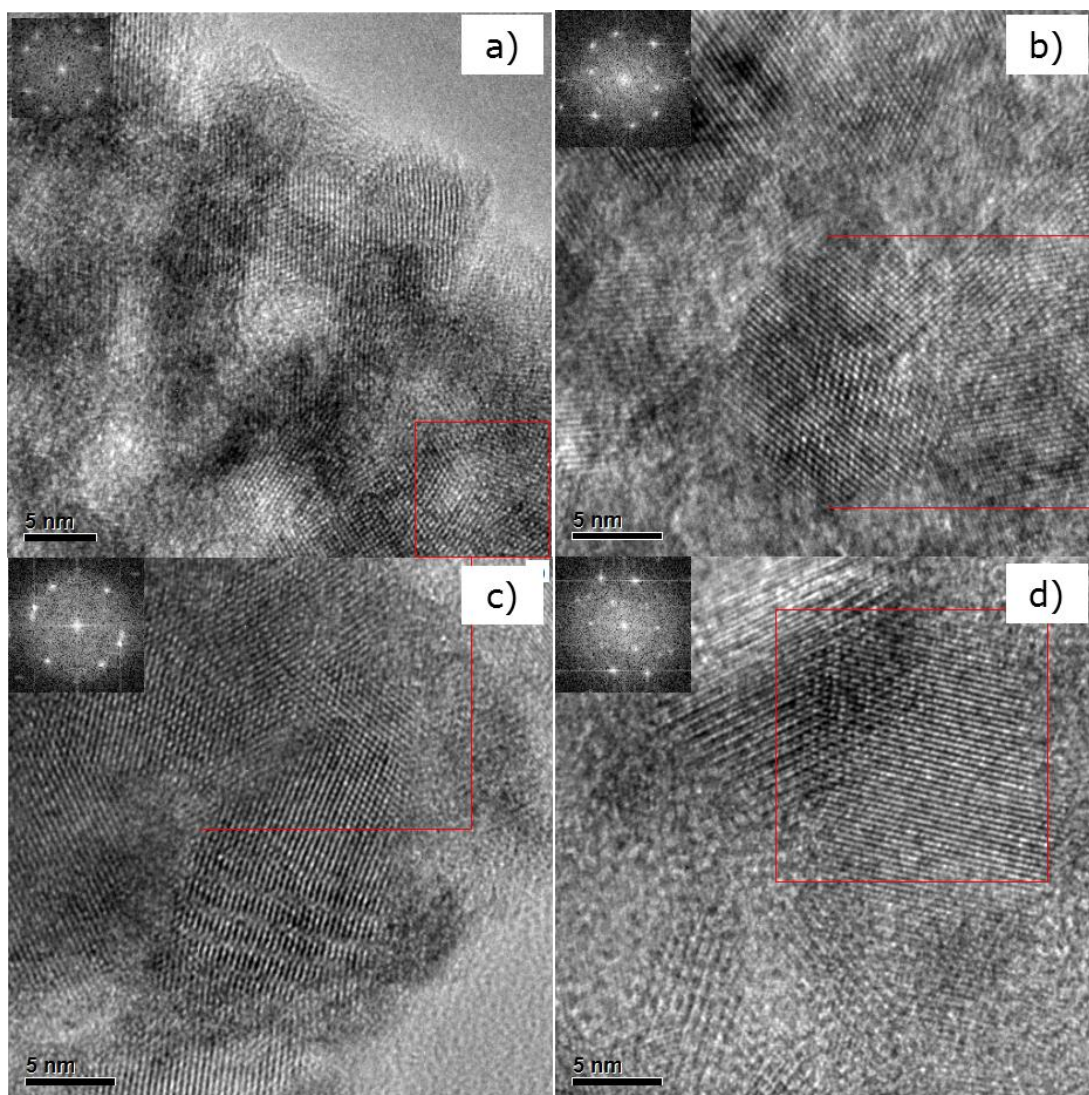


Figura 3.8 Imágenes de a) Cat F, b) Cat H, c) Cat PA y d) Cat HDT obtenidas por HRTEM a 30 nm.

Dado que las muestras fueron calcinadas a 500 °C se puede sugerir que el método de síntesis influye directamente en la cristalinidad del óxido de titanio; siendo el tratamiento hidrotérmico el método que

proporciona una mayor regularidad molecular en la formación de la fase anatasa.

3.4 Propiedades texturales

En la Tabla 3.9 se muestran los valores de las propiedades texturales obtenidos por la adsorción-desorción de N₂ en los catalizadores de referencia y de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3.9 Propiedades texturales de los catalizadores de referencia y sintetizados.

	<i>Área superficial específica (m²/g)</i>	<i>Volumen total de poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro promedio de poro (Å)</i>
Cat. F	136	0.284	83
Cat. G	17	0.067	160
Cat. HT	95	0.115	48
Cat. PA	116	0.300	103
Cat. HDT	121	0.228	75

El área superficial en el catalizador comercial Cat F se reduce considerablemente de 136 a 17 m²/g (Cat G), revelando la desactivación consecuente al envejecimiento térmico y/o hidrotérmico del TiO₂ durante el tiempo de operación del proceso Claus. Este resultado es consistente con la disminución del volumen de poro y el aumento del diámetro de poro.

También se observa que las propiedades texturales del TiO₂ presente en Cat G pueden ser regeneradas, en menor o mayor grado, dependiendo del método de síntesis empleado. En Cat HT el grado de regeneración es relativamente menor comparado con los catalizadores Cat PA y Cat HDT.

La relativa baja porosidad en Cat HT puede estar asociada a la aglomeración de sus partículas las cuales ocasionan un bloqueo de poros y/o generan poros más estrechos.

Debido a que los catalizadores Cat HT y Cat PA fueron sintetizados con pH=10 y de 10 a 6.06 respectivamente, se puede sugerir que la porosidad y el incremento del área superficial del TiO₂ regenerado se ven favorecidas para síntesis en pH básico.

3.4.1 Isotermas de adsorción

Las Figuras 3.9 y 3.10 contienen las isotermas obtenidas por la adsorción-desorción de N₂ en los catalizadores de referencia y los catalizadores sintetizados.

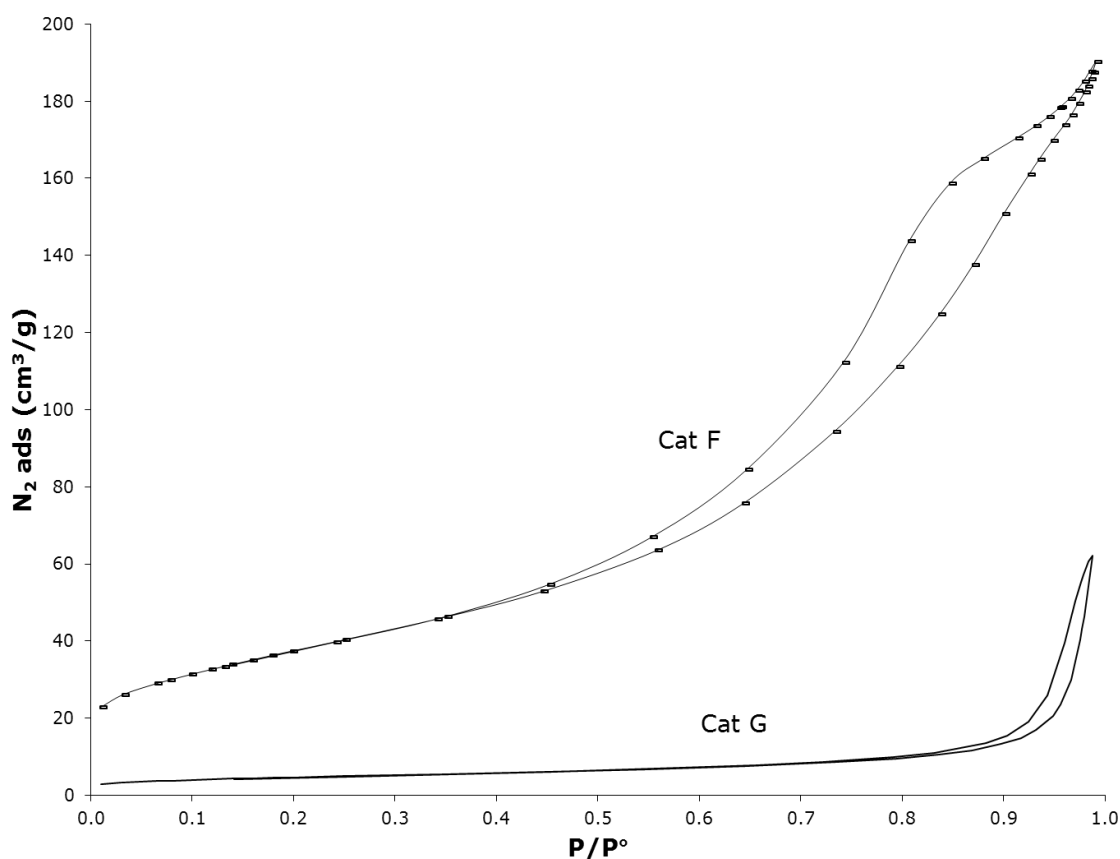


Figura 3.9 Isotermas de adsorción de Cat F y Cat G.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [91]; Cat F presenta una isoterma tipo IV, característica de la adsorción en multicapas sobre materiales mesoporosos (poros de 2 a 50 nm), y una curva de histéresis tipo H2, la cual ha sido atribuida a la condensación capilar en poros con forma de cuello de botella o "ink bottle".

El envejecimiento térmico/hidrotérmico de Cat F se distingue en la variación de su isoterma, ya que Cat G presenta una isoterma tipo V, también considerada para sólidos mesoporos, pero con una débil interacción entre adsorbato y adsorbente. La curva de histéresis tipo H3 revela que el poro cambió a una forma de embudo o "slit-shape".

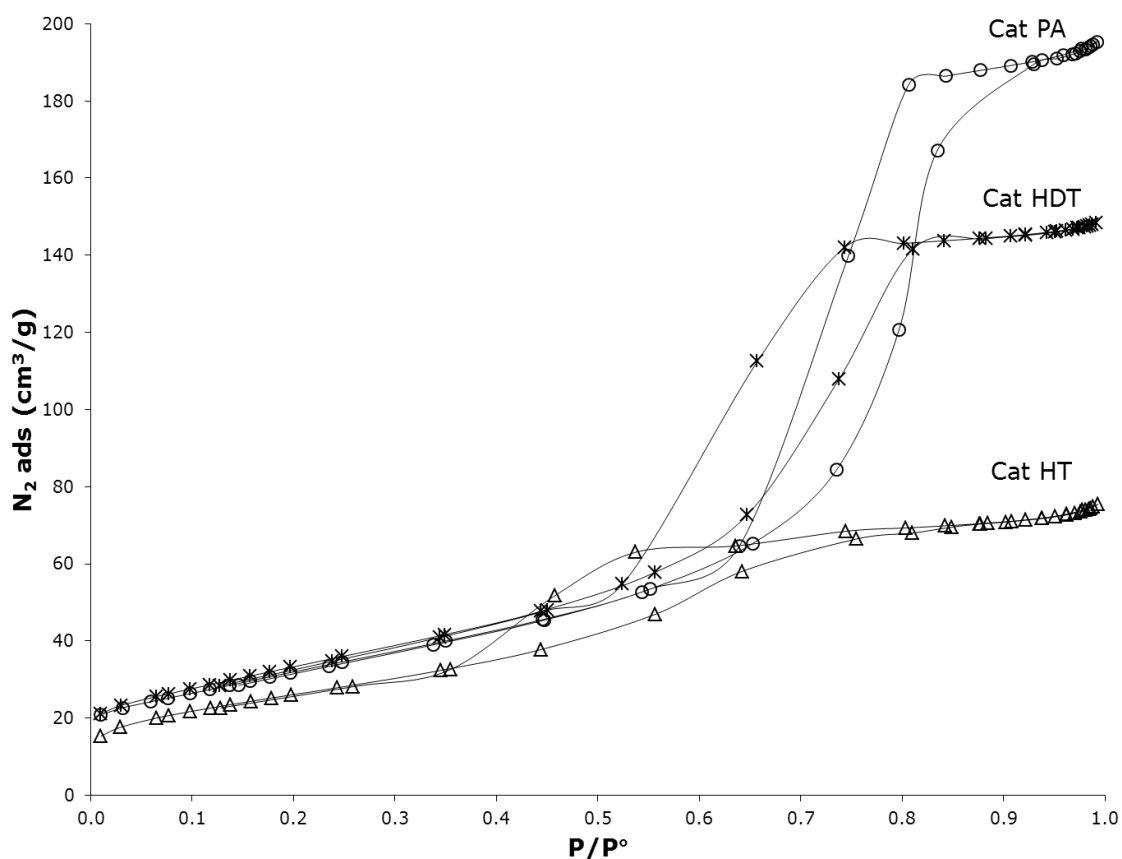


Figura 3.10 Isotermas de adsorción de los catalizadores sintetizados

Al igual que el catalizador comercial Cat F, los catalizadores sintetizados Cat HT, Cat PA y Cat HDT presentaron isotermas tipo IV con curvas de

histéresis tipo H2 correspondiente a sólidos mesoporosos con poros en forma de cuello de botella.

3.4.2 Distribución del diámetro de poro

La Figura 3.11 muestra la distribución de poros obtenida por los catalizadores de referencia y los catalizadores sintetizados. La muestra Cat F presentó en su mayoría mesoporos entre 30 y 150 Å, mientras que la muestra Cat G está comprendida en su mayoría por poros entre 230 y 850 Å. La presencia de macroporos (poros > 50nm) y la notable disminución en el volumen de poro, denota el envejecimiento por efecto térmico y/o hidrotérmico (consecuente a la operación Claus) sobre la superficie del catalizador Cat F.

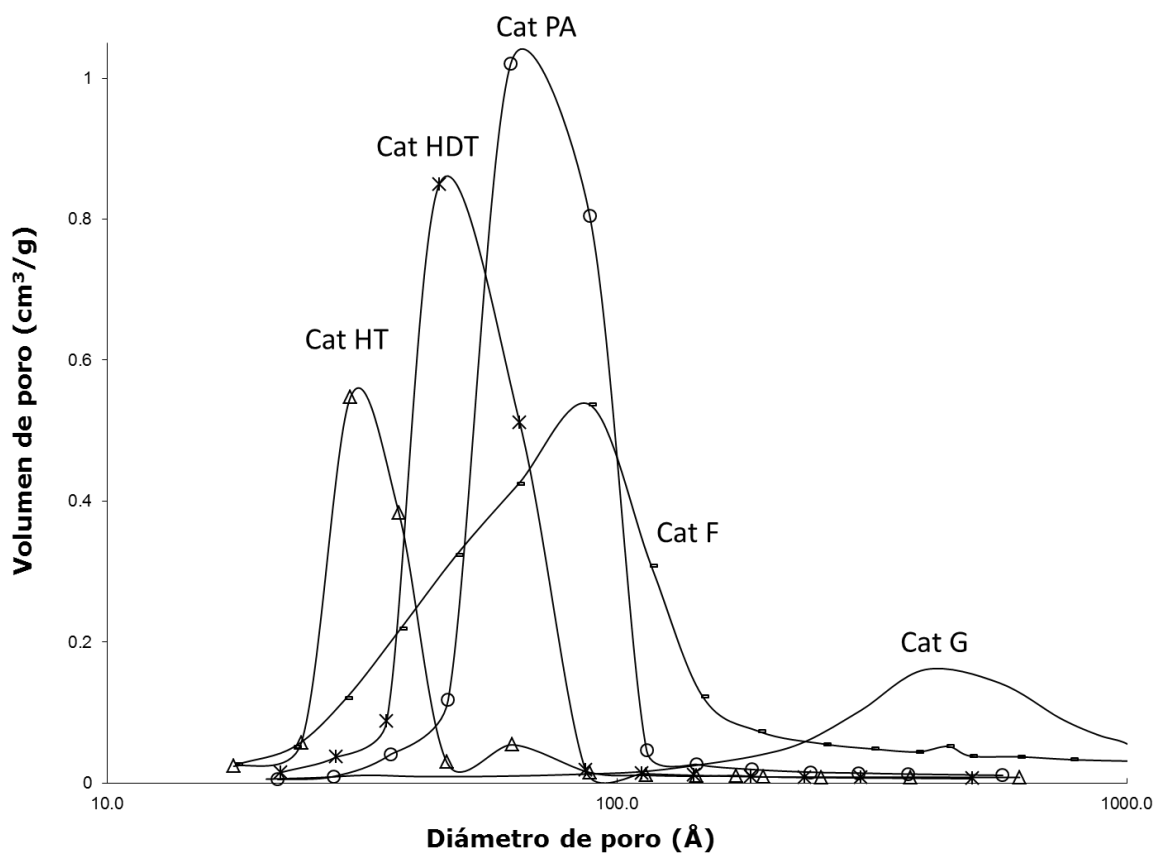


Figura 3.11 Distribución del diámetro de poro de las muestras comerciales y sintetizadas.

Para las muestras Cat HT, Cat PA y Cat HDT, se obtuvieron distribuciones de mesoporos de 25-40, 45-100 y 35-80 Å, respectivamente; indicando que también la distribución de tamaño de poro puede ser asociada al método de síntesis del TiO₂.

Además, como se mencionó en el capítulo 1.2, catalizadores con mayores volúmenes y diámetros de poro (mayores a 40 Å para TiO₂) reducen los problemas de difusión entre reactantes y la desactivación por condensación de azufre. Esto implica que Cat PA y Cat HDT pueden ser considerados como "catalizadores Claus", mientras que Cat HT escasamente posee las propiedades texturales para ser considerado su uso en el proceso Claus.

3.5 Propiedades ácido-base

A pesar de que no se han aceptado los mecanismos de reacción del proceso Claus, la determinación de las propiedades ácido-base se ha convertido en un punto clave para la caracterización de los catalizadores Claus [12,17,18,21-25]. En el presente trabajo estas propiedades fueron determinadas por FTIR y microcalorimetría de adsorción.

3.5.1 Acidez por adsorción de piridina

La adsorción de piridina sobre sitios ácidos genera un espectro de infrarrojo reconocible entre 1400 y 1700 cm⁻¹ donde las bandas alrededor de 1450 y 1540 cm⁻¹ corresponden a sitios ácidos Lewis y Brönsted reales de las muestras [75].

El espectro obtenido por el análisis FTIR del catalizador Cat F y Cat G se muestra en las Figuras 3.12 y 3.13, respectivamente. La intensidad de las bandas a diferentes temperaturas puede ser un indicador de la fuerza con la que es adsorbida la piridina en cada sitio disponible.

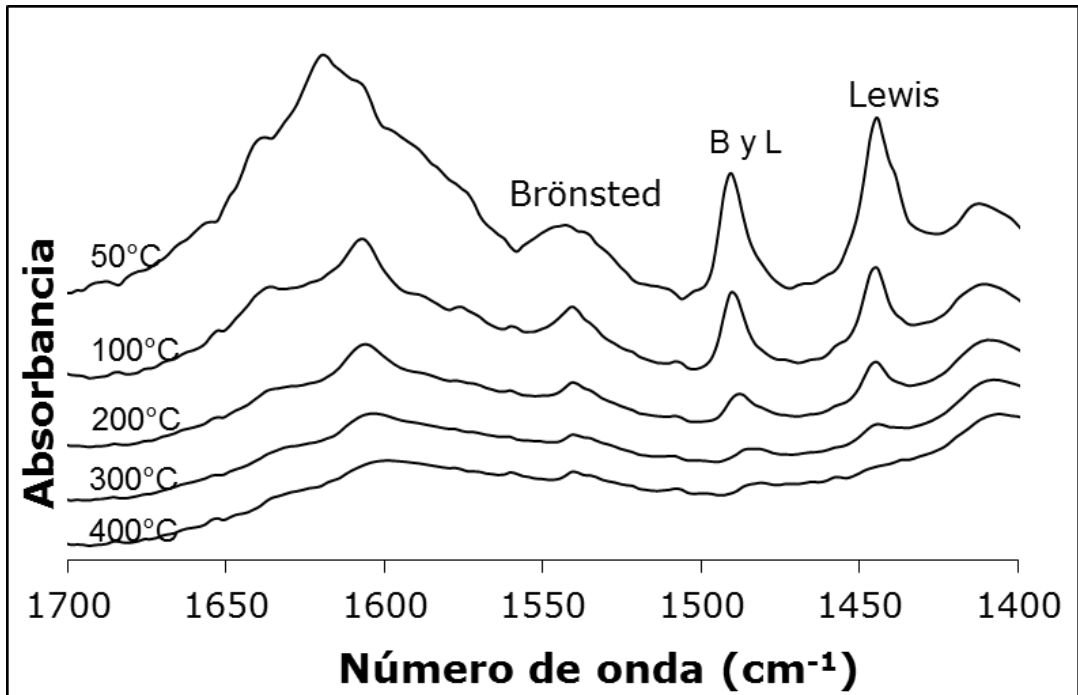


Figura 3.12 Espectros de IR por la adsorción de piridina en Cat F a diferentes temperaturas.

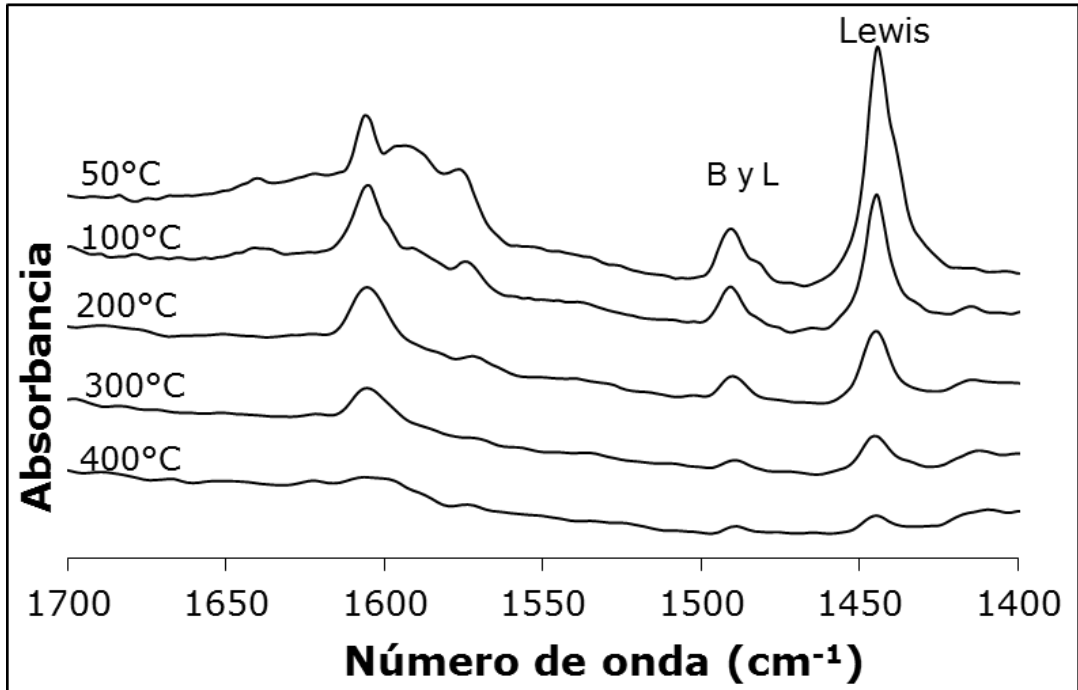


Figura 3.13 Espectros de IR por la adsorción de piridina en Cat G a diferentes temperaturas.

En ambos casos es notable la presencia de sitios ácidos Lewis por la banda visible alrededor de 1450 cm^{-1} ; sin embargo, esta banda también puede involucrar piridina fisisorbida por la interacción con los grupos OH's del TiO_2 a 1444 cm^{-1} . La banda ubicada a 1490 cm^{-1} corresponde tanto a sitios ácidos Lewis como Brönsted [75].

En el caso del espectro de IR en Cat G, no se detectó la banda a 1540 cm^{-1} correspondiente a sitios Brönsted (O^-H^+) [92]; éste fenómeno puede estar asociado a una posible deshidroxilación del TiO_2 durante el tiempo de operación en el proceso Claus; dado que si se compara con el espectro de IR en Cat F se observa un incremento en la banda 1450 cm^{-1} en relación a la ubicada a 1490 cm^{-1} . De esta manera, la pérdida de grupos OH's podría aumentar la cantidad de defectos superficiales asociados a la acidez Lewis (Ti^{4+}) [93] de Cat G.

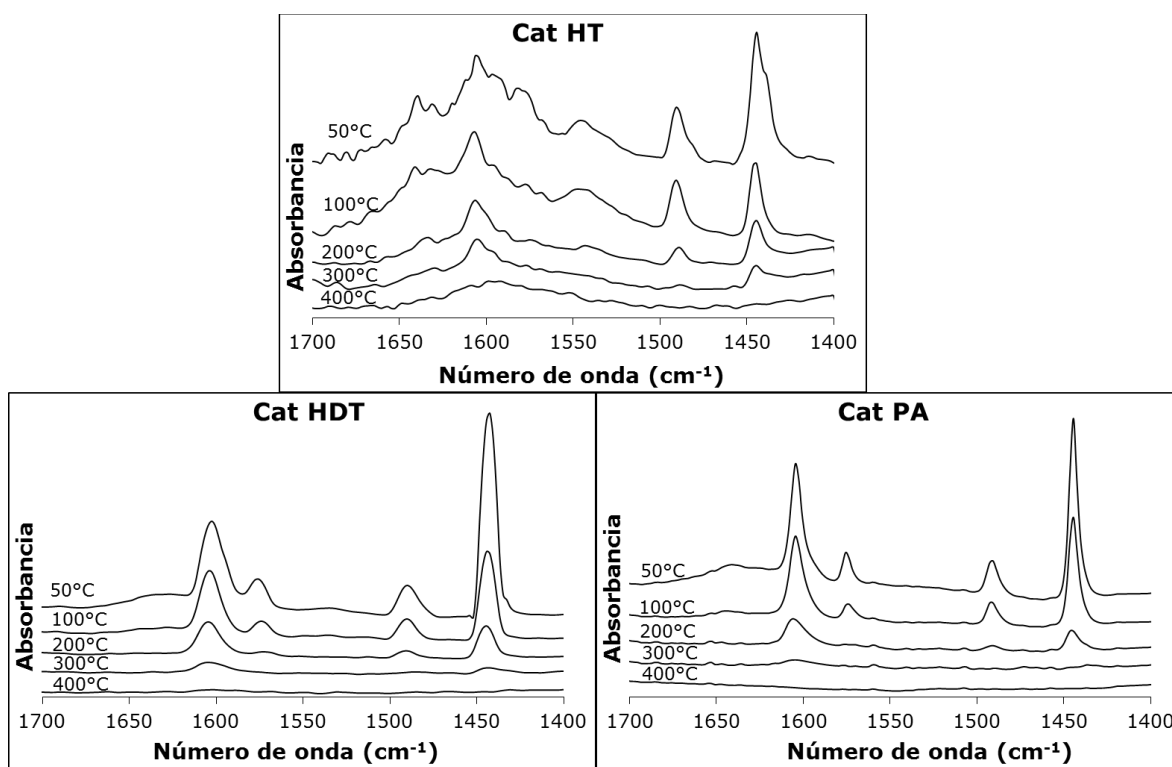


Figura 3.14 Espectros de IR por la adsorción de piridina en los catalizadores sintetizados.

En la Figura 3.14 se muestran los espectros obtenidos por el análisis FTIR en los catalizadores sintetizados. La muestra Cat HT presenta las tres bandas obtenidas por Cat F en 1450, 1490 y 1540 cm^{-1} , mientras que en Cat PA y Cat HDT no se detectó la banda a 1490 correspondiente acidez tipo Brönsted. Lo que implica que la síntesis en medio ácido o acido-neutro no regenera los sitios O^-H^+ pertenecientes al TiO_2 de origen.

Considerando que la piridina detectada en la banda a 1444 cm^{-1} se desorbe a 150 $^\circ\text{C}$ [75] y que la anchura de la banda revela la heterogeneidad de la superficie, se determinó la densidad de sitios ácidos de Lewis integrando el área de la banda a 1450 cm^{-1} , para cada muestra con su respectiva área superficial específica. Los resultados se muestran en la Figura 3.15.

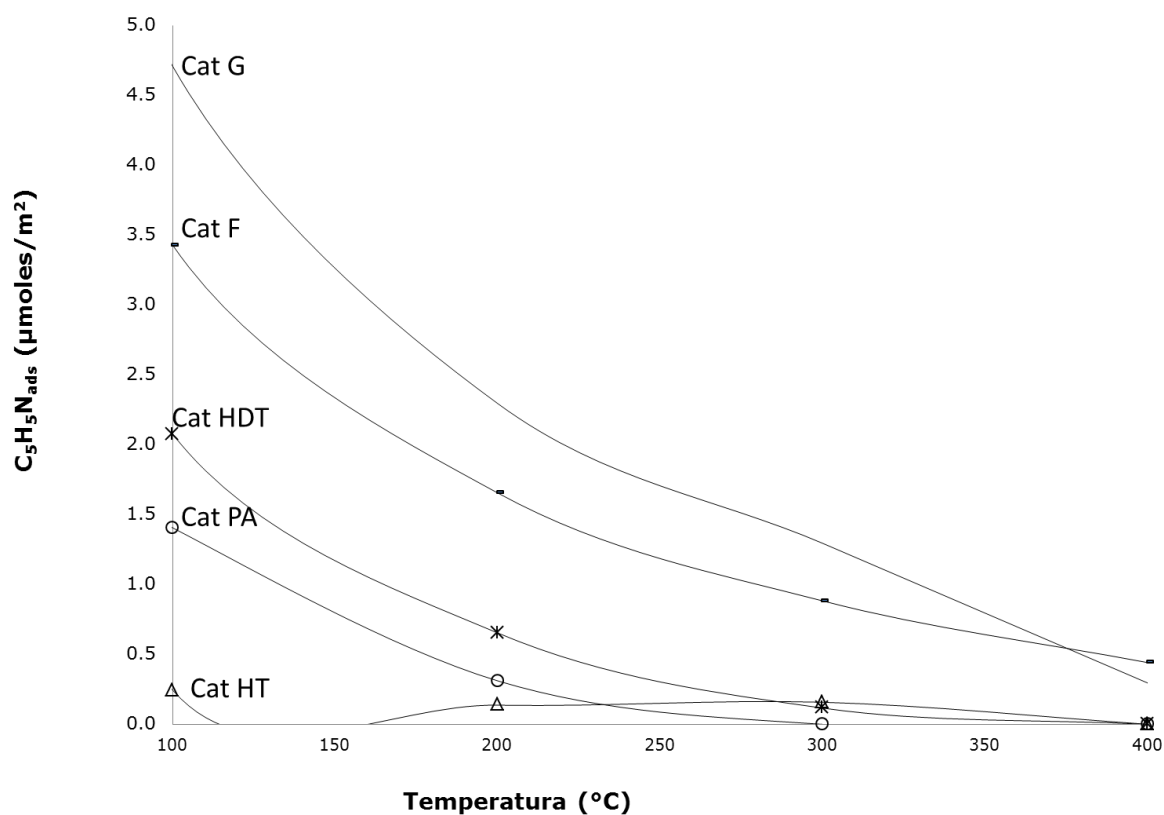


Figura 3.15 Densidad de sitios ácidos de Lewis en los catalizadores de referencia y sintetizados.

Los resultados de la figura anterior, demuestran que a pesar de que Cat G tiene un área superficial de $17 \text{ m}^2/\text{g}$ posee una mayor cantidad de sitios ácidos por m^2 que las demás muestras. Por otra parte en los catalizadores sintetizados (Cat HT, Cat PA y Cat HDT) se obtuvieron densidades menores a $2.0 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$, lo que implica que la síntesis bajo las condiciones de cada método presentado, no regenera completamente las propiedades superficiales del TiO_2 presente en Cat F; siendo Cat HT el que menor densidad de sitios ácidos de Lewis obtuvo.

3.5.2 Basicidad por adsorción de CO_2

Las siguientes figuras contienen los espectros de IR acotados en números de onda de 1200 a 1800 cm^{-1} [94] correspondiente a la adsorción de CO_2 sobre los catalizadores de referencia (Figura 3.16 y 3.17).

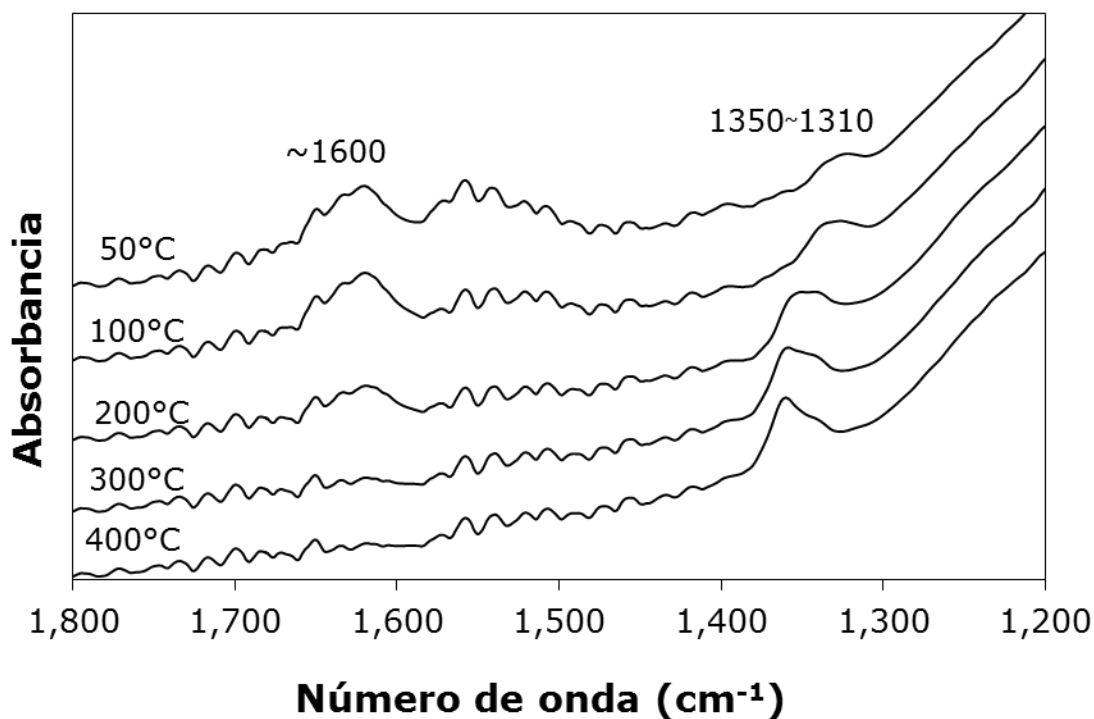


Figura 3.16 Espectros de IR por la adsorción de CO_2 en Cat F a diferentes temperaturas.

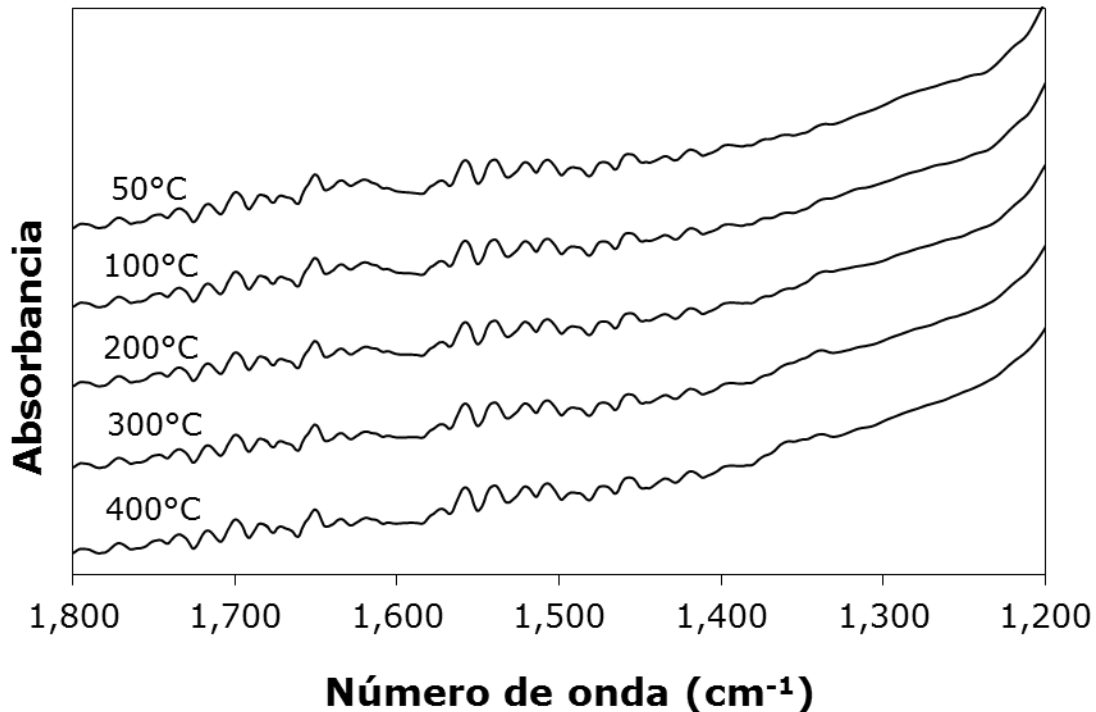


Figura 3.17 Espectros de IR por la adsorción de CO₂ en Cat G a diferentes temperaturas.

En el espectro correspondiente a Cat F se detectaron bandas aproximadamente a 1310, 1350 y 1610 cm⁻¹. La primera banda desaparece a 200 °C, cuando comienza a ser visible la banda a 1350 cm⁻¹; indicando que el CO₂ fisisorbido forma una especie quimisorbida sobre los sitios básicos del óxido de titanio.

En cuanto al espectro de IR en Cat G, no se detectaron bandas, dentro del rango de adsorción de CO₂, que demostraran la presencia de sitios básicos en el óxido de titanio. Es evidente que el tiempo de operación reduce considerablemente las propiedades superficiales del TiO₂; en este caso, es notable la pérdida de sitios básicos originados posiblemente por la deshidroxilación (pérdida de grupos OH⁻ que pudieran actuar como sitios básicos OH⁻), la vacancia de oxígenos y/o inclusive porque los iones O²⁻, asociados a los sitios ácidos Ti⁴⁺, no son capaces de llevar a cabo el ataque nucleofílico sobre las moléculas de CO₂ [93].

El CO₂ puede formar diferentes especies sobre la superficie de un óxido metálico, por lo que ciertos autores han asignado bandas a las diferentes especies adsorbidas, algunas de éstas se presentan en la siguiente Tabla 3.10.

Tabla 3.10 Especies de CO₂ adsorbidas sobre óxidos metálicos y su número de onda asociado por diferentes autores.

Autor	Especies adsorbidas y bandas asociadas (cm⁻¹)				
	Hidrogeno-carbonato	Carbonato monodentado	Carbonato bidentado	Puente-carbonato	Carbonato libre
V. F. Kiselev [94]	1615-1630 1400- 1500	1420 1540 1330-1390	1600-1670 1280-1310	1780-1840 1250-1280	1415-1470
Ono Yoshio [95]	1645-1670 1440-1450	1490-1560 1350-1420	1620-1680 1260-1350	1800-1870 1130-1280	1440-1450
*Gianmarco Martra [93]	1630, 1430, 1408, 1221	1578, 1359	1672, 1243, 1053	N.R.	N.R.
A. Sahibed- Dine [96]	1590, 1403, 1217, 1405	N.R.	1615, 1584 1345	N.R.	N.R.

N.R. (No reportado), *Correspondiente a la adsorción sobre TiO₂

Como se puede observar en la Tabla 3.10 la asignación de las bandas no es definitiva, pero en todo caso, la adsorción de CO₂ es característica del intercambio de electrones entre la superficie y la especie adsorbida; es decir, una basicidad tipo Lewis que puede ser cuantificada mediante la integración de las bandas visibles en el rango de 1200 a 1800cm⁻¹.

Cabe mencionar que en los análisis de adsorción de CO₂ sobre TiO₂, se ha identificado principalmente la formación de iones bicarbonatos por la interacción del CO₂ con los grupos OH's y la formación de carbonatos monodentados y bidentados en sitios O²⁻[94]. Por ejemplo, en el análisis realizado por Yates [92] se asignaron las bandas 1580 y 1320 cm⁻¹

como regiones características de la fase anatasa por la formación de carbonato monodentado.

En la siguiente figura (Figura 3.18) se presentan los espectros obtenidos por el análisis de FTIR en los catalizadores sintetizados. En el caso de la muestra Cat HT sólo fue detectable una banda alrededor de 1610 cm^{-1} , de poca de adsorción ya que a la temperatura de 100 °C es prácticamente imperceptible. En los catalizadores Cat PA y Cat HDT se detectaron tres bandas alrededor de 1610 , 1500 y 1400 cm^{-1} y una adicional para Cat HDT ubicada a 1320 cm^{-1} .

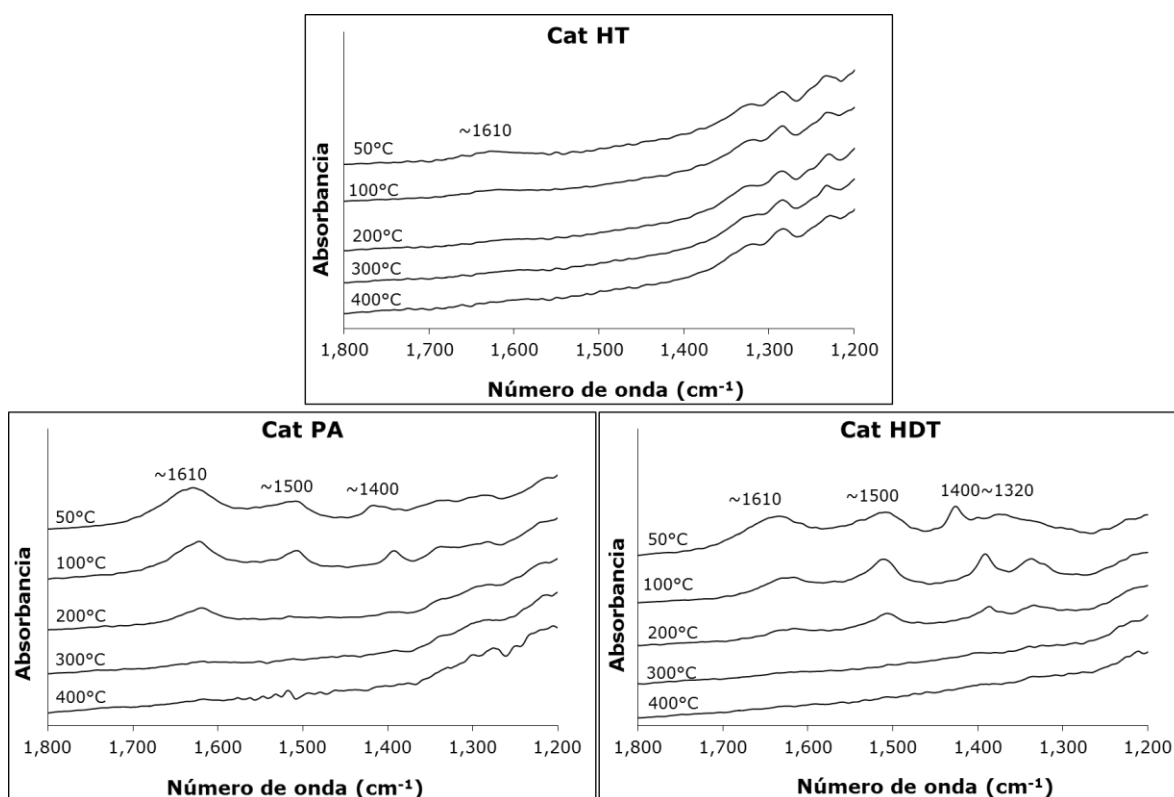


Figura 3.18 Espectros de IR por la adsorción de CO_2 en los catalizadores sintetizados.

Debido a que la región de las bandas detectadas en los catalizadores sintetizados puede ser reconocida como sitios básicos totales del TiO_2 ; se integraron las áreas de cada una de ellas para obtener una

estimación de la cantidad total de sitios básicos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.19.

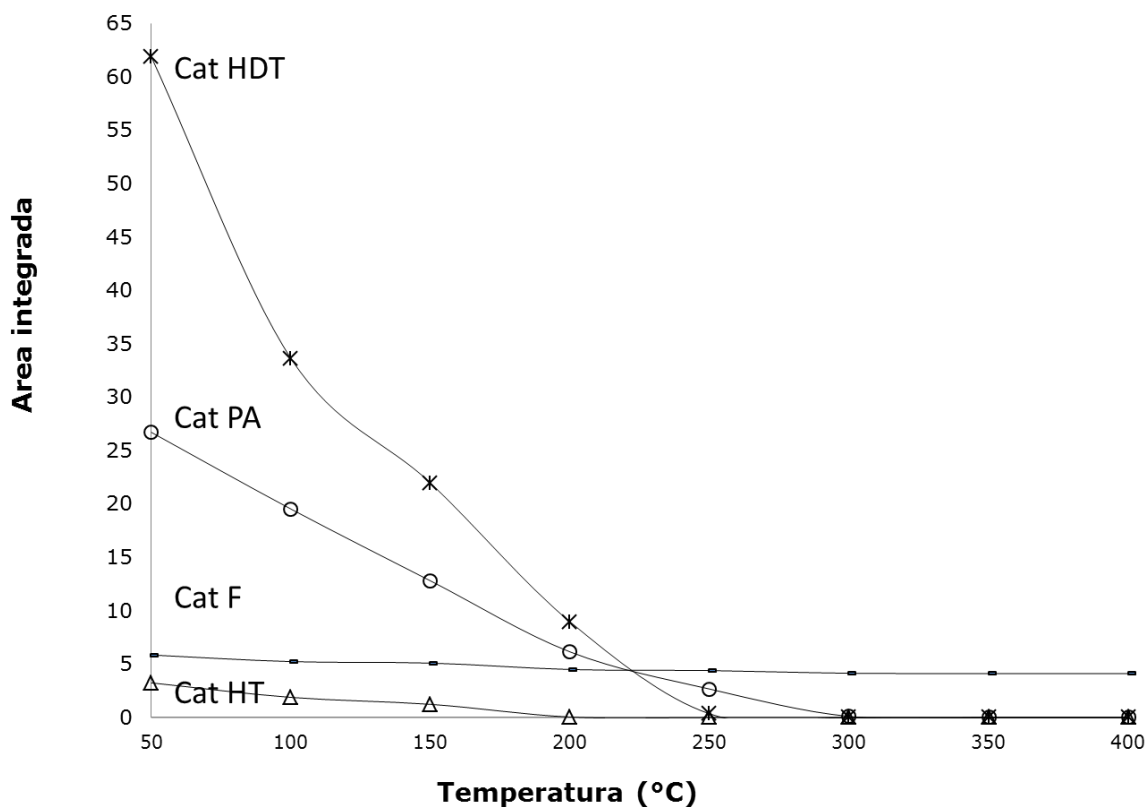


Figura 3.19 Integración total de las bandas de adsorción de CO₂ a diferentes temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 3.19, la muestra Cat F aparentemente posee una menor cantidad de sitios básicos que las muestras Cat PA y Cat HDT. Sin embargo, se puede notar que la adsorción permanece casi constante a diferentes temperaturas; mientras que en los catalizadores sintetizados existe un rápido decremento, evidenciando una posible adsorción física de CO₂ a temperaturas menores a 200 °C. Los sitios básicos O²⁻ y OH's son necesarios para llevar a cabo la adsorción de SO₂, COS y CS₂ durante el proceso Claus, según lo estipula Anne Piéplu et al [2]. También de ésta figura se puede decir que Cat HT carece de estos sitios ya que

prácticamente ocurre una desorción completa de CO₂ a la temperatura de 150 °C

3.5.3 Basicidad por microcalorimetría de adsorción

En el análisis de microcalorimetría realizado por la adsorción de CO₂ a 200 °C sobre los catalizadores sintetizados, se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura 3.20.

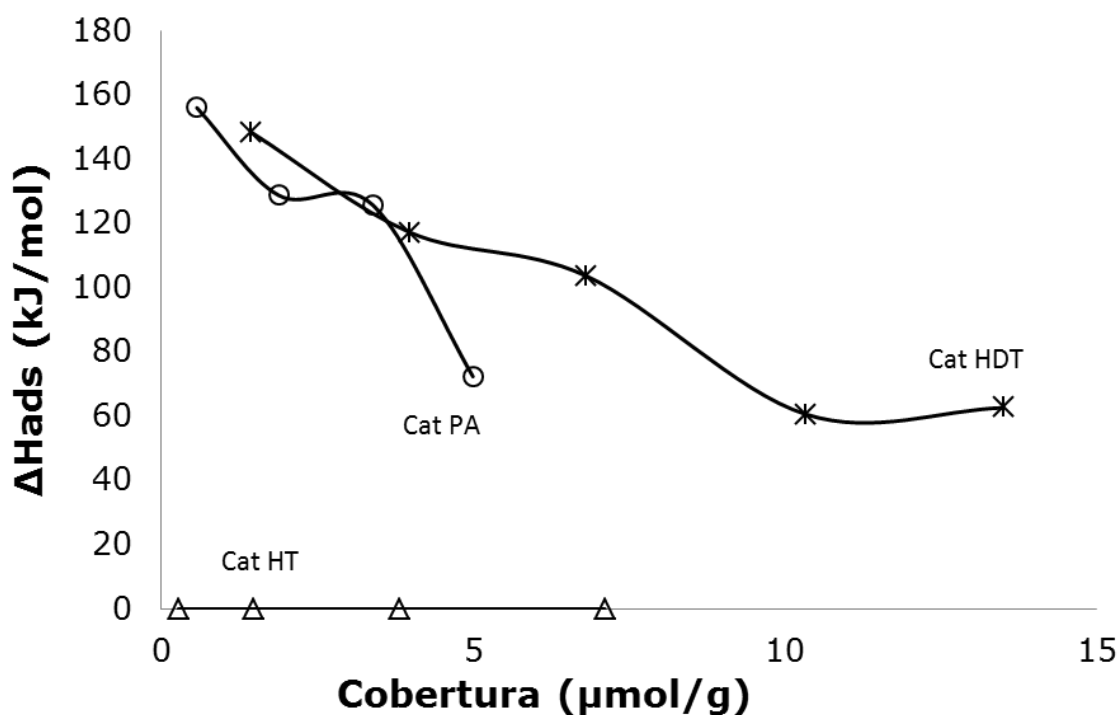


Figura 3.20 Gráfica de calores de adsorción vs cobertura en los catalizadores sintetizados

Estos resultados se encuentran en concordancia con los obtenidos por FTIR. La muestra Cat HT no presentó adsorción de CO₂, como una evidencia más de que las propiedades básicas del TiO₂ (posterior a la desactivación del proceso Claus) no pueden ser regeneradas en medio ácido a pesar de obtenerse la fase anatasa durante la síntesis. Con respecto a Cat PA y Cat HDT se obtuvieron calores de adsorción iniciales

de 156 y 148 kJ/mol respectivamente, siendo Cat HDT el que presenta una mayor cobertura en conformidad con su mayor área superficial.

3.6 Evaluación catalítica

Aunque la determinación de las propiedades físico-químicas del óxido de titanio es una manera de eficiente de calificar a un catalizador Claus, es importante conocer su actividad catalítica para así lograr establecer el efecto de dichas propiedades sobre la recuperación de azufre. Es por esto, que en los siguientes puntos se exponen los resultados de la actividad catalítica en los catalizadores obtenidos.

3.6.1 Reacción Claus

Las siguientes figuras contienen las conversiones porcentuales de H_2S y SO_2 obtenidas, mediante la reacción Claus (Ecuación 1.14), por el catalizador comercial: gastado, fresco y en fase rutilo.

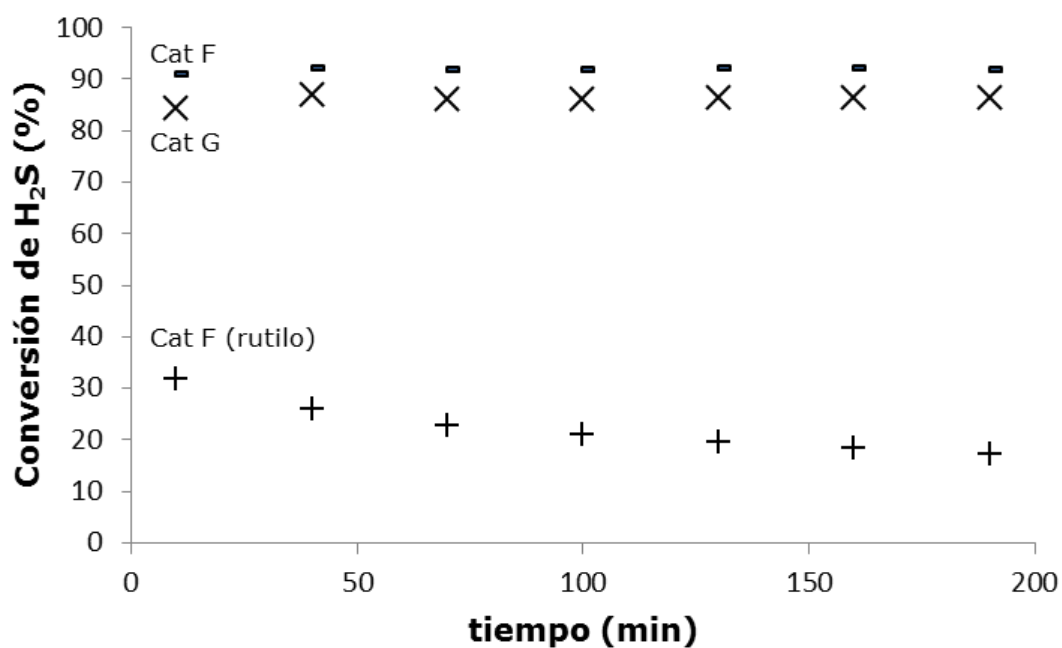


Figura 3.21 Conversión porcentual de H_2S obtenida por la reacción Claus

Como se puede observar en la Figura 3.21, Cat G logra conversiones alrededor del 86% de H_2S , con una diferencia del 6% respecto a Cat F, el cual obtuvo conversiones alrededor del 92%. Se podría decir que a pesar de la disminución de las propiedades del catalizador, la alta densidad de sitios ácidos de Lewis es suficiente para lograr conversiones mayores al 80%. Además, la baja actividad de Cat F (rutilo) revela que la estabilidad de fase cristalina es de suma importancia en la selección de un catalizador Claus, ya que Cat G mantuvo un 91% de anatasa. Sin embargo, en el manejo de mayores volúmenes, la pérdida del 6% de actividad, implicaría mayores pérdidas en la recuperación de azufre.

En cuanto al catalizador Cat F (rutilo) se observa una disminución de 32 a 17% en la conversión de H_2S durante el tiempo de evaluación; esto podría ser evidencia de la adsorción disociativa no reversible, mencionada anteriormente por Beck y White, cuyo mecanismo se presenta en la Figura 3.22 [23].

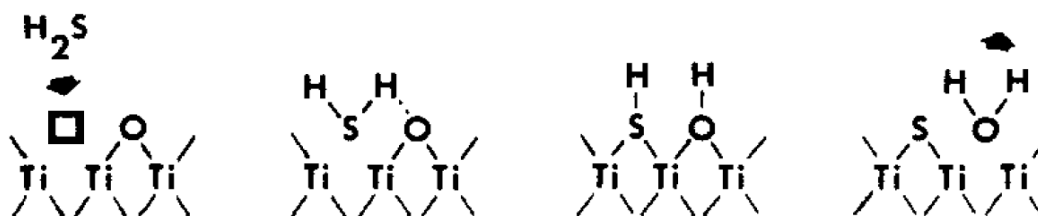


Figura 3.22 Mecanismo de adsorción de H_2S sobre rutilo²³.

En la Figura 3.23 se presentan las conversiones de SO_2 como evidencia de que se llevó a cabo la reacción Claus. También revela que la reacción Claus no involucra necesariamente la adsorción de SO_2 sobre los sitios básicos del catalizador (debido a que Cat G no presentó sitios básicos cuantificables por el análisis de basicidad), indicando que la densidad de sitios ácidos de Lewis, es decir, los centros activos Ti^{4+} presentes en la superficie del catalizador son fundamentales para la recuperación de azufre mediante la conversión del H_2S y SO_2 .

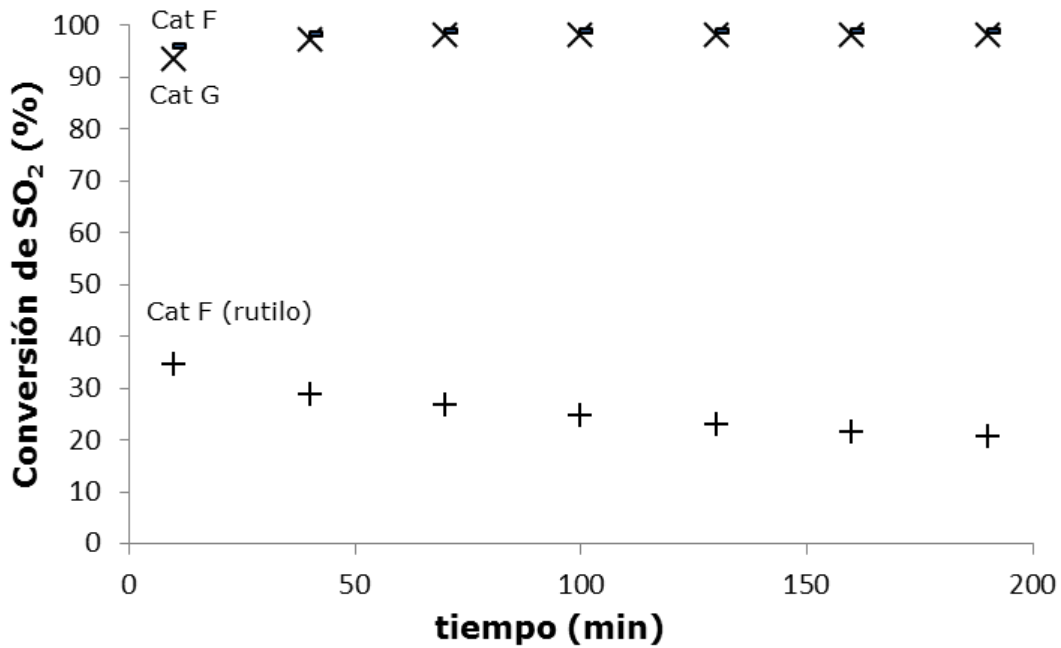


Figura 3.23 Conversión porcentual de SO₂ obtenida por la reacción Claus

3.6.2 Reacción de hidrólisis de sulfuros

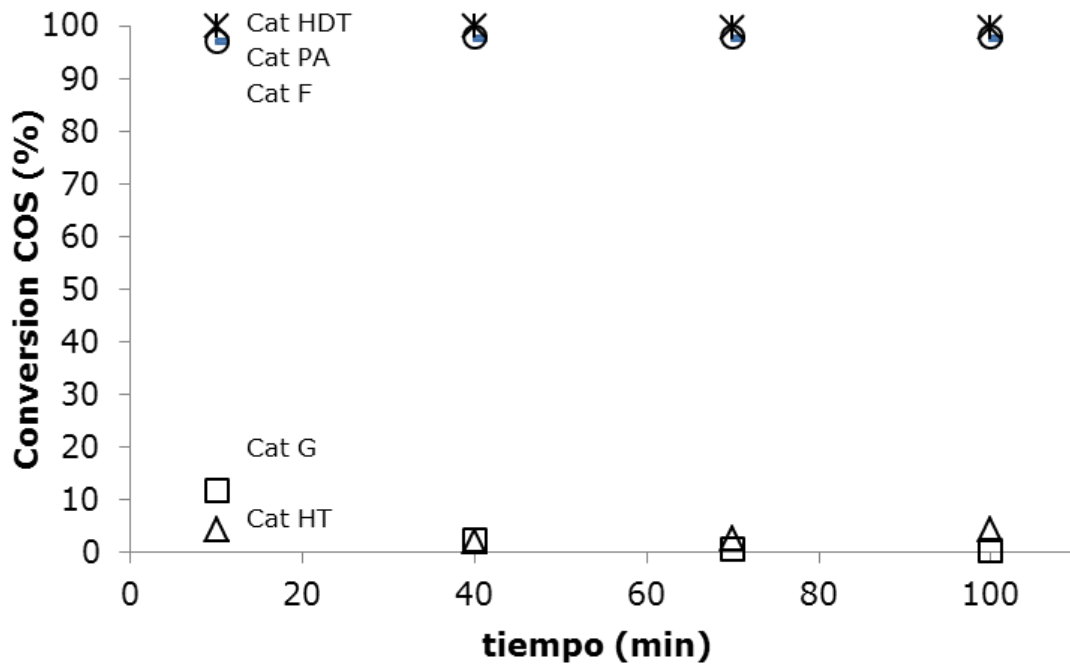


Figura 3.24 Conversión porcentual de COS obtenida por la reacción hidrolisis.

En la figura anterior se presentan las conversiones obtenidas por la reacción de $\text{COS} + \text{H}_2\text{O}$ (Ecuación 1.15) en cada de los catalizadores. La baja actividad de Cat G y Cat HT corrobora lo estipulado en el capítulo 3.5.2 en donde se hizo referencia a una posible deshidroxilación por efecto del tiempo de operación y que las propiedades anfotéricas del óxido del titanio no pueden ser regeneradas mediante la síntesis en medio ácido por hidrolisis térmica; mientras que para la síntesis en medio básico se ve favorecida la formación de $\text{OH}'\text{s}$ y O^{2-} superficiales en donde puede ser adsorbido el COS para posteriormente llevarse a cabo la reacción superficial que obtiene conversiones mayores al 97%; similares a las obtenidas por Cat F.

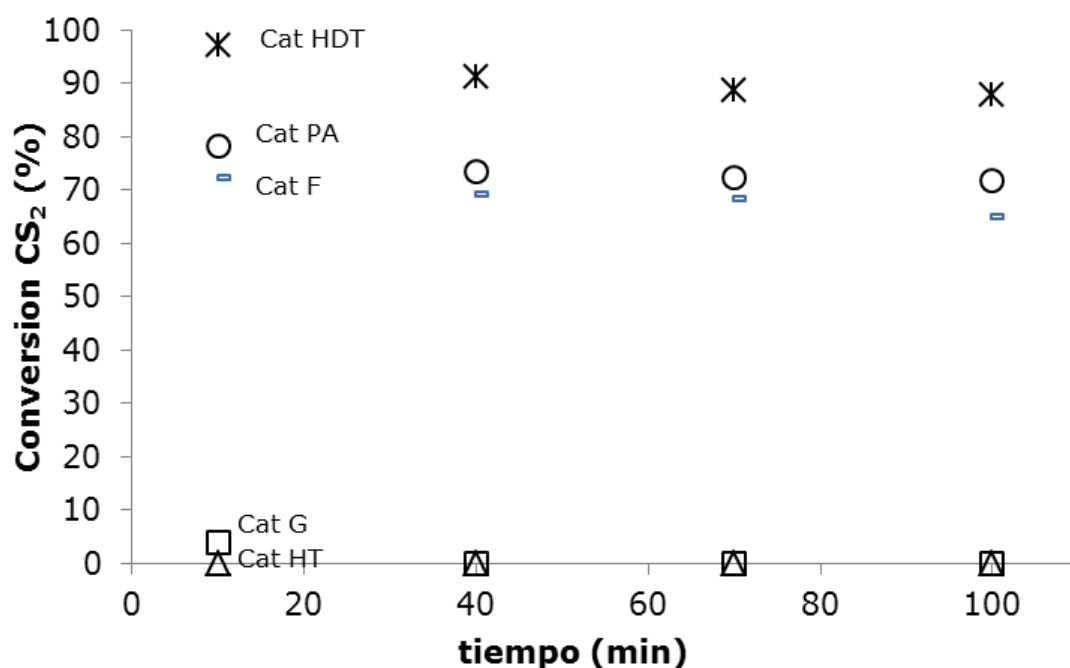


Figura 3.25 Conversión porcentual de CS_2 obtenida por la reacción hidrolisis

En la Figura 3.25 se presentan las conversiones obtenidas por la reacción $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (Ecuación 1.16) en cada uno de los catalizadores. Nuevamente, la nula conversión de CS_2 revela la desactivación en Cat G

y la inviabilidad de regenerar sitios básicos por hidrólisis térmica en Cat HT.

Por otra parte, Cat F, Cat PA y Cat HDT obtuvieron conversiones alrededor de 72-65%, 78-72%, 97-88%, respectivamente; lo que implica que a mayor cantidad de sitios básicos (cuantificados por el análisis de basicidad por FTIR y microcalorimetría) se obtendrán mayores conversiones de CS₂ independientemente de la fuerza de adsorción de estos sitios a la temperatura de reacción (280°C). Además, por el resultado obtenido en los catalizadores sintetizados, se puede asegurar que la generación de sitios básicos se incrementa con el aumento del pH durante la síntesis del TiO₂.

3.6.3 Reacciones conjuntas (Claus + Hidrólisis de sulfuros)

En las siguientes figuras se presentan las conversiones obtenidas de ésta evaluación en Cat G, Cat F, Cat PA y Cat HDT respectivamente.

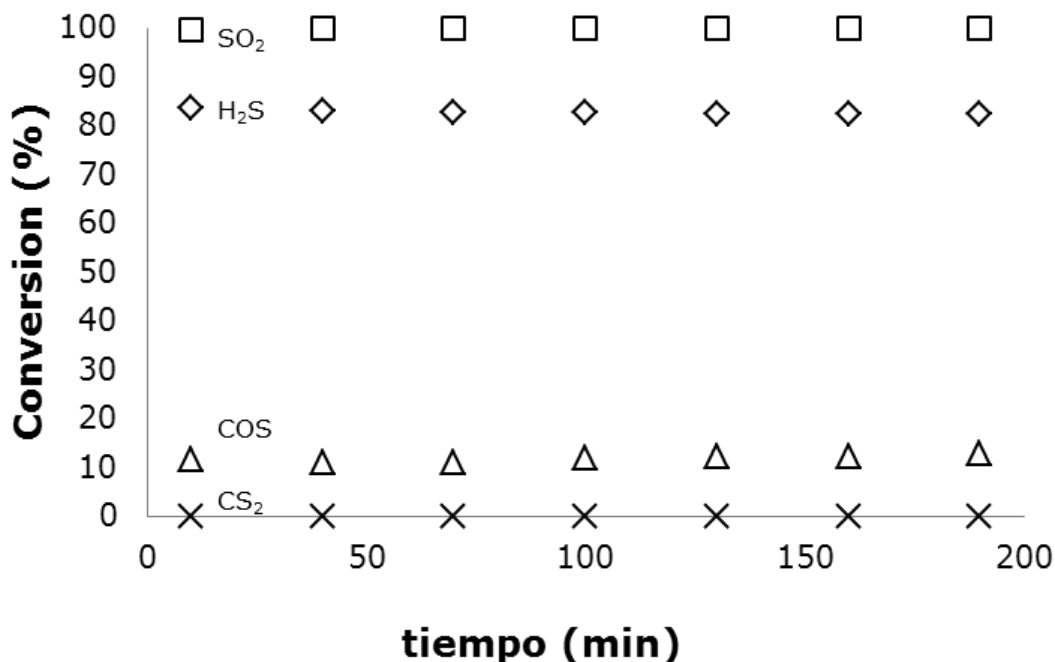


Figura 3.26 Evaluación de actividad catalítica en Cat G.

Como se puede observar en la Figura 3.26 el catalizador comercial sufre una mayor desactivación en las reacciones de hidrólisis, lo cual es de severa importancia, ya que según lo menciona A. Sahibed-Dine et al [96] los sulfuros de carbono pueden llegar a componer entre el 20 y el 50% del gas de cola. También, de esta figura, es posible ver un aumento significativo en la conversión de SO_2 y COS con respecto a la obtenida los puntos 3.6.1 y 3.6.2, lo que indica una mayor complejidad en las reacciones del proceso Claus que no requieren de sitios básicos para el consumo de estos reactantes. La conversión de H_2S disminuyó un 3% con respecto a la evaluación de la reacción con SO_2 .

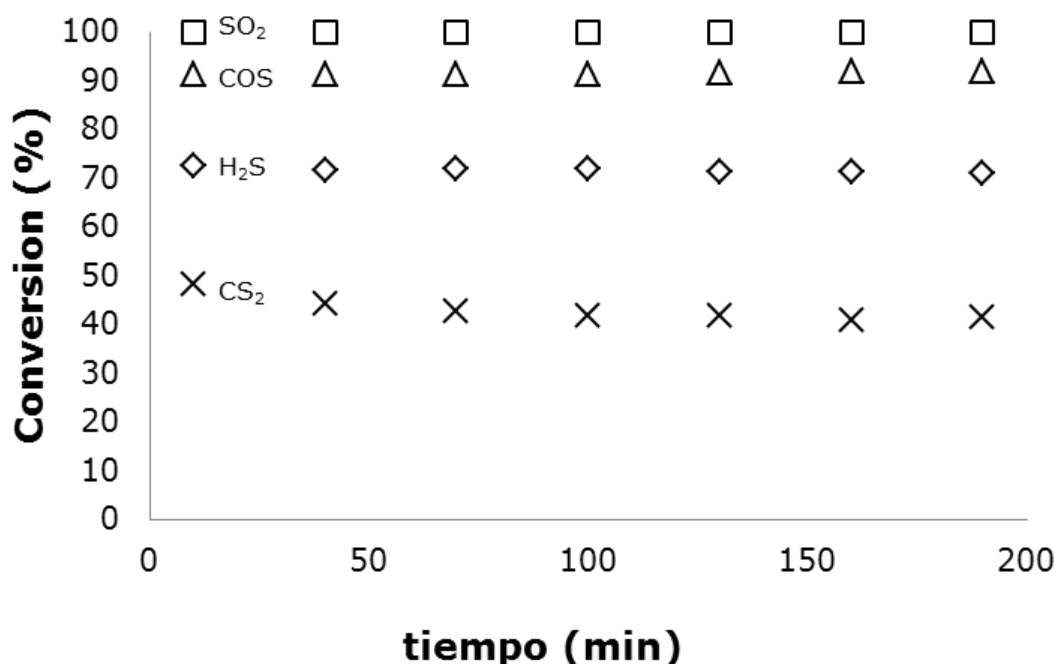


Figura 3.27 Evaluación de actividad catalítica Cat F.

En cuanto al resultado obtenido por el catalizador comercial, existe una disminución en la conversión de H_2S (alrededor del 71.5%) como evidencia de que la presencia de COS y CS_2 modifica el equilibrio de la reacción, por la formación de H_2S adicional a las cantidades estequiométricas alimentadas o inclusive de que existe una competencia de sitios activos entre reactantes.

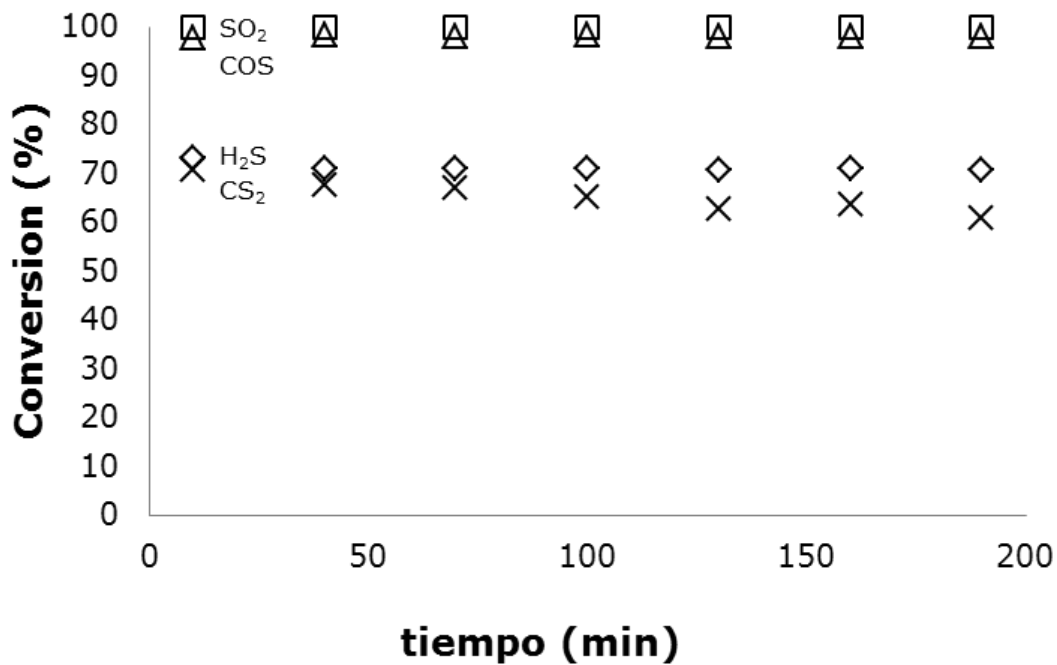


Figura 3.28 Evaluación de actividad catalítica Cat PA.

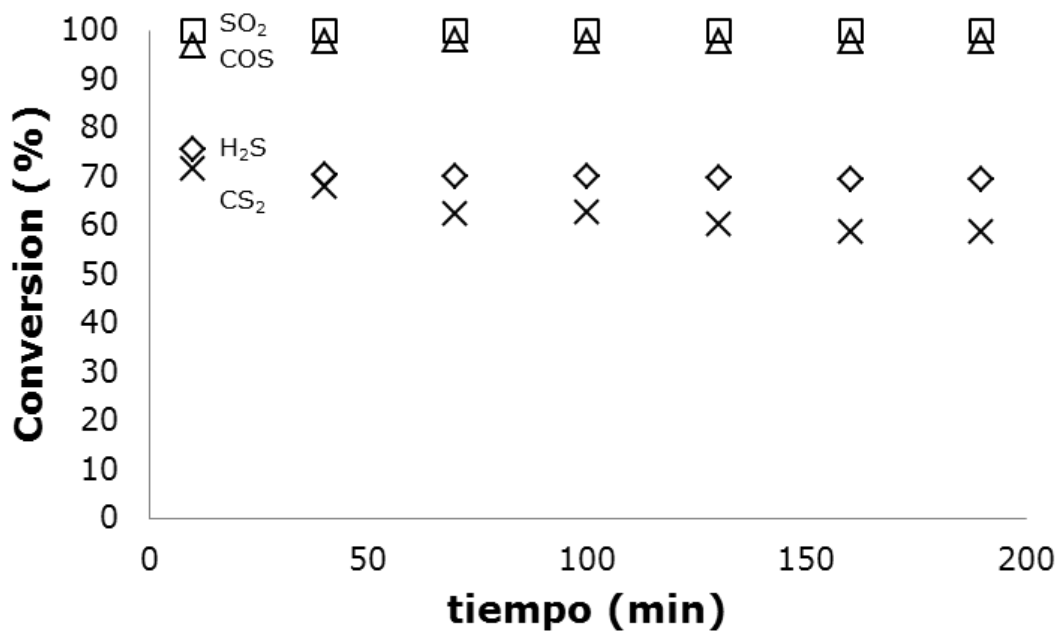


Figura 3.29 Evaluación de actividad catalítica Cat HDT.

Los catalizadores Cat PA y Cat HDT (Figura 3.28 y 3.29) presentan un comportamiento similar y parecido al obtenido por cat F. Bajo la suposición de que la evaluación se realizó en régimen estacionario se realizó la Tabla 3.11 de conversiones porcentuales por componente junto con el porcentaje teórico de recuperación de azufre elemental (S_x) al tiempo de evaluación.

Tabla 3.11 Conversiones porcentuales obtenidas de la evaluación catalítica

	$\%H_2S$	$\%SO_2$	$\%COS$	$\%CS_2$	$\%S_x$
Cat G	82.7	99.8	11.9	0.0	80.1
Cat F	71.5	100	91.5	42.8	83.1
Cat PA	71.4	100	96.4	59.0	83.8
Cat HDT	71.8	99.9	88.8	56.2	83.3

De ésta tabla es posible observar como los catalizadores sintetizados Cat PA y Cat HDT presentan un porcentaje de recuperación de azufre significativamente mayor al catalizador comercial fresco y claramente se observa una mayor conversión de CS_2 como evidencia de que la síntesis en medio básico genera los sitios básicos necesarios para la conversión de éste compuesto que es termodinámicamente más difícil de convertir que el sulfuro de carbonilo.

En cuanto a la recuperación de azufre elemental, existe una diferencia entre 3 y 4% de Cat G con respecto a los catalizadores frescos (Cat F, Cat PA y Cat HDT). Esta baja diferencia es originada por la conversión de COS y CS_2 , la cual modifica el equilibrio en la reacción Claus de los catalizadores frescos.

La recuperación del 79.1% de azufre elemental en Cat G corresponde totalmente a la conversión de H_2S mediante la reacción Claus (el 1%

restante corresponde al 11.9% de COS convertido), mientras que en los catalizadores frescos, el total de la recuperación de azufre corresponde tanto a las reacciones de hidrólisis como la reacción Claus.

Con ésta información se podría inferir que a mayores concentraciones de COS y CS₂ la recuperación de azufre en el primer reactor disminuiría significativamente en catalizadores gastados afectando directamente la recuperación global por el aumento en la concentración de éstos compuestos en el gas de cola.

3.7 Efecto del tiempo de añejamiento y tratamiento hidrotérmico sobre las propiedades del catalizador

De acuerdo a los resultados obtenidos por la evaluación catalítica y su comparación con las propiedades físico-químicas del óxido de titanio; se realizó adicionalmente un análisis del efecto del tiempo en las propiedades del TiO₂ con la finalidad de establecer una posible mejora en la actividad del catalizador durante la operación en el proceso Claus.

Tabla 3.12 Cambio de las propiedades con respecto al tiempo de añejamiento

<i>Tiempo de añejamiento (hrs)</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>	<i>Área superficial específica (m²/g)</i>	<i>Volumen total de poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro promedio de poro (Å)</i>
0	11.7	91	0.225	99
2	11.8	84	0.161	76
8	12.1	91	0.174	76
24	10.2	128	0.441	138

En la Tabla 3.12 se muestran el tamaño de cristal y las propiedades textuales obtenidas a los diferentes tiempos de añejamiento con calcinación de 500 °C por 2 horas.

En esta tabla se observa que el tamaño de cristal no presenta una tendencia constante, lo que podría ser evidencia de diferentes tipos de radios de núcleos por las variaciones en el pH durante el añejamiento. De igual manera las propiedades texturales no tienen una tendencia incremental constante durante las primeras 8 horas de síntesis y no es hasta el tiempo de 24 horas donde las propiedades texturales aumentan en gran proporción indicando que existe una mayor formación de cristales de TiO₂ en menores tamaños que generan una mayor superficie (cabe mencionar que éste catalizador obtuvo una estabilidad térmica mayor a la que presenta el catalizador comercial). El aumento de las propiedades texturales en Cat PA(24hrs) implicaría una mayor actividad en el proceso Claus por la disposición de un mayor número de sitios activos en su superficie y una menor desactivación por el resultado obtenido en el análisis de estabilidad térmica.

Tabla 3.13 Cambio de las propiedades con respecto al tiempo de tratamiento hidrotérmico

<i>Tiempo de tratamiento hidrotérmico (hrs)</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>	<i>Área superficial específica (m²/g)</i>	<i>Volumen total de poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro promedio de poro (Å)</i>
0	13.3	N.D.	N.D.	N.D.
2	12.5	101	0.177	70
8	13.3	122	0.198	65
24	14.5	119	0.208	70

De la Tabla 3.13 se puede observar que no existe una influencia considerable de las propiedades estructurales y texturales del TiO_2 con respecto al tiempo de tratamiento hidrotérmico, únicamente al tiempo de 24 horas se observó un mayor tamaño de cristal indicando un posible crecimiento del núcleo durante el tratamiento, pero el cual no puede ser considerado como una propiedad que incremente la actividad catalítica durante el proceso Claus.

Conclusiones

Conclusiones

Se determinó la factibilidad de síntesis de catalizadores a base de TiO_2 con una composición mayor al 95%p, fase cristalina anatasa, con morfología de partículas relativamente uniforme y tamaños promedios de cristal menores a 11.7 nm, mediante la digestión ácida de Cat G por los métodos de: a) hidrólisis térmica, b) añejamiento y c) tratamiento hidrotérmico.

Se identificaron como principales propiedades de un catalizador Claus: la fase cristalina anatasa, área superficial específica mayor a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, mesoporos mayores a 40 \AA , volúmenes de poro mayores a $0.200 \text{ cm}^3/\text{g}$, acidez tipo Lewis (para catalizar la reacción Claus) y la presencia de sitios básicos totales (para las reacciones de hidrólisis).

Se determinó la síntesis por añejamiento y tratamientos hidrotérmico como metodologías para la regeneración del TiO_2 presente en Cat G, debido a que Cat PA y Cat HDT obtuvieron conversiones significativamente mayores en la reacción Claus, y mayores conversiones considerables en las reacciones de hidrólisis de CS_2 y COS que CAT F.

Se determinó una desactivación por sinterización en el catalizador gastado, evidenciada por el incremento del tamaño de cristal, un cambio significativo a fase cristalina rutilo y la reducción de sus propiedades

texturales. Y se observó una desactivación específica en las reacciones de hidrólisis, originada por la pérdida de sitios básicos superficiales.

La síntesis de TiO_2 en medio básico promueve la formación de sitios básicos, asociados a los iones O^{2-} y los grupos $\text{OH}'\text{s}$, para llevar a cabo las reacciones de hidrólisis; mientras que los sitios ácidos Lewis, pertenecientes a la fase cristalina anatasa, promueven la reacción de oxidación de H_2S con SO_2 .

El tiempo de añejamiento de 24 horas modifica considerablemente las propiedades superficiales del TiO_2 , notables en un incremento de sus propiedades texturales y una estabilidad de fase cristalina mayor a la del catalizador fresco. Entonces la estabilidad térmica de fase cristalina tiene un papel importante en la resistencia a la desactivación del TiO_2 por sinterización y cambio de fase cristalina, ya que el crecimiento del cristal disminuye las propiedades texturales y la fase rutilo no presenta una actividad competitiva con la fase anatasa, además de que se desactivaría progresivamente durante la operación del proceso Claus.

Como conclusión final, se logró regenerar las propiedades del catalizador gastado para la obtención de nuevos catalizadores a base de TiO_2 , reflejándose esto en el comportamiento catalítico para las reacciones de oxidación y de hidrólisis. De manera estos procedimientos son técnicamente factibles debido a que la producción a mayor escala no implicaría procesos complejos para la obtención del nuevo catalizador.

Referencias

- [1] E. Jungst y W. Nehb "Hydrogen Sulfide to Sulfur (Claus Process)" Hand. Hete. Catal. pp. 2609-2622, 2008.
- [2] A. Piéplu, O. Saur, y J.C. Lavalley "Claus Catalysis and H₂S selective oxidation" Catal. Rev. Sci. eng 40 (4) pp. 409-450, 1998.
- [3] P. D. Clark "Sulfur and Hydrogen Sulfide Recovery" Vol. 0 University of Calgary, obtenido de <http://es.scribd.com/doc/92053026/Sulfur-and-Hydrogen-Sulfide-Recovery>.
- [4] Secretaría de Salud Ambiental "NOM-022-SSA-1993", Diario Oficial de la Federación 1994.
- [5] Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales "NOM-148-SEMARNAT-2006", Diario Oficial de la Federación 2007.
- [6] Axens "Catalyst and adsorbents" Product listing, Francia 2000, obtenido de <http://www.axens.net/document/874/catalysts-a-adsorbents-catalogue/english.html>.
- [7] Engelhard "Titania alumina spheres for Claus catalysts" Catalogue, EUA 2006, obtenido de http://s3.amazonaws.com/zanran_storage/www.coastalchem.com/ContentPages/2485285746.pdf.
- [8] BASF "Promoted Claus catalyst spheres" Product Data sheet, EUA 2009, obtenido de <http://www.interraglobal.com/Portals/0/pdf/specSheets/basf-dd831-activated-alumina.pdf>.
- [9] Chempak "Sulfur Recovery Catalyst" products, obtenido de <http://www.petro-catalyst.com/1-4-sulfur-recovery-catalyst.html>.
- [10] L.F. Vasallo "Yacimientos Minerales Metálicos" 4ta Edición, Centro de Geociencias UNAM, Queretaro 2008.
- [11] A. A. Davydov, V. I. Marshneva, M. L. Shepotko "Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide The comparison study of the catalytic activity" App. Catal. A: Gral. 244 pp. 93–100, 2003.
- [12] E Laperdrix , A. Sahibed-dine, G. Costentin, M. Bensitel, J.C. Lavalley "Evidence of the reverse Claus reaction on metal oxides Influence of their acid–base properties" App. Catal. B: Env. 27 pp. 137–142, 2000.
- [13] P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang "Conversion of CS₂ and COS over alumina and Titania under Claus process conditions: reaction with H₂O and SO₂" App. Catal. B: Env. 31 pp. 107–112, 2001.
- [14] E. Laperdrix, I. Justina, G. Costentina, O. Saura, J.C. Lavalley, A. Aboulayt, J.L. Rayc, C. Nedez, "Comparative study of CS₂ hydrolysis catalyzed by alumina and titania" App. Catal. B: Env. 17 pp. 167-173, 1998.
- [15] Axens Catalyst & Absorbents "Complete range of catalysts, adsorbents and active

support media for claus and tgt units” Sulfur recovery Bulletin, Septiembre 2004 obtenido de la página oficial de axens.

[16] P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang “Reversible deactivation of TiO_2 in CS_2 conversion associated with Claus reaction” *App Catal A: Gral.* 343 pp. 104–108, 1998.no

[17] E. Laperdrix, A. Sahibed-dine, G. Costentin, O. Saur, M. Bensitel, C. Nédez, A.B. Mohamed Saad, J.C. Lavalley; “Reduction of sulfate species by H_2S on different metaloxides and promoted aluminas” *App. Catal. B: Env.* 26 pp. 71–80, 2000.

[18] C. Yanxin, J. Yi, Li Wenzhao, J. Rongchao, T. Shaozhen, H. Wenbin “Adsorption and interaction of $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ on TiO_2 ” *Catal. To.* 50 pp. 39-47, 2000.

[19] IUPAC “Compendium of Chemical Terminology” 2nd Edition, 1997.

[20] T. McHugh y E. Luinstra “The Role of Claus Catalyst in Sulfur Recovery Unit Performance” *Sulphur 98* Noviembre, Tucson Arizona 1998.

[21] G. Busca “Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry” *Chem Rev* 107 pp. 5366-5410, 2007.

[22] H. Hattori “Heterogeneous Basic Catalysis.” *Chem Rev* 95 pp. 537-550, 1995.

[23] D. D. Beck, J. M. White “1. Catalytic Reduction of CO with Hydrogen Sulfide. 2. Adsorption of H_2O and H_2S on Anatase and Rutile” *J. Phys. Chem.* 90, 3 pp. 123-313, 1986.

[24] A. Michael Deane, David L. Griffiths, Ivor A. Lewis, John A. “Infrared study of the interaction of hydrogen sulphide and water with a magnesium oxide surface” *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71, pp. 1005-1012, 1986.

[25] P.D. Clark, N.I. Dowling, M. Huang, O. Okemona, G.D. Butlin, R. Hou, W.S. Kijlstra “Studies on sulfate formation during the conversion of H_2S and SO_2 to sulfur over activated alumina” *App. Catal. A: Gral* 235 pp. 61–69, 2006.

[26] B. Zarenezhad “Consider advanced catalysts for Claus units” *Process Developments, Research and Technology*, Tehran, Iran, obtenido de <http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/2596902/Consider-advanced-catalysts-for-Claus-units.html>.

[27] Christopher Nédez, Jean-Louis Ray “A new Claus catalyst to reduce atmospheric pollution” *Catal. To.* 27, pp. 49-53, 1996.

[28] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn “Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?” *App. Catal. A: Gen* 212 pp. 3–16, 2001.

[29] C. H. Bartholomew “Mechanisms of catalyst deactivation” *App. Catal. A: Gral* 212 (2001) 17–60

[30] L. Petrov, K. Kumbilieva “Kinetic studies of catalyst deactivation in heterogeneous Catalysis (Review)” *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 41, 1, pp. 5-14, 2006.

[31] P. P. Crevier, P. D. Clark, N. I. Dowling, M. Huang “Quantifying the effect of individual aromatic contaminants on a claus catalyst” *Audi Aramco J. of Tech.* 2001.

- [32] J. Norman, M. Hill, S. Graville, R. Watson "Oxygen: the Solution for Sulfur Recovery and BTX" BOC SURETM USA-UK obtenido de <http://www.slideshare.net/normanj/sulfur-recovery-btx-desctruction>
- [33] M. H. Al-Abdullatif, M. A. Al-Ghamdi "Meeting targets with activated carbon" Sulfur N. 320, pp. 48-53 Ene-Feb 2009.
- [34] R. Larraz Mora "Sulphur condensation influence in Claus catalyst Performance" J. of Haz. Mat. A79 pp. 103–115, 2000.
- [35] G. R. Schoofs "Sulfur Condensation in Claus Catalyst" Hydrocarbon Processing Febrero 1985
- [36] U. Diebold "The surface science of titanium dioxide" Surf. Sci. Rep. 48 pp. 53-229, 2003.
- [37] A Beltrán, J. R. Sambrano, M. Calatayud, F. R. Sensato, J. Andrés "Static simulation of bulk and selected surfaces of anatase TiO₂" Surf. Sci. 490 pp. 116-124, 2001.
- [38] P. M. Kuznesof, M.V. Rao "Titanium dioxide" Chemical and Technical Assessment Titanium dioxide (CTA) pp. 1-8, 2006.
- [39] A. Ahmad, G. Awan, S. Aziz "Synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles" Pakistan Engineering Congress, 70th Annual Session Proceedings paper No 676.
- [40] Hengzhong Zhang, Jillian F. Banfield "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania" J. Mater. Chem., 8(9), pp. 2073–2076, 1998.
- [41] J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró "Effects of Nb doping on the TiO₂ anatase-to-rutile phase transition" J. Appl. Phys. 92, pag 853-861, 2002.
- [42] H. Zhang y J. F. Banfield "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂" J. Phys. Chem. B, 104, pp. 3481-3487, 2000.
- [43] T. Xue, L. Wang, T. Qi, J. Chu, J. Qu, C. Liu "Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system" Hydrometallurgy 95, pp. 22–27, 2000.
- [44] G.S. McNulty, "Production of titanium dioxide" Huntsman Pigments, Tioxide Europe Ltd UK, obtenido de <http://v.pl.3.eu-norm.org/index.pdf>.
- [45] Tioxide Group "Manufacture and General Properties of Titanium dioxide pigments" TiINFO System. Hunstman Tioxide Octubre 1999, obtenido de http://www.huntsman.com/pigments/Media/Manufacture_and_Generals_Properties.pdf.
- [46] V. A González G, C. A Guerrero S, J. A Aguilar G "Nucleación y crecimiento unidimensional" Ingenierías Vol V, No. 15, Abril-Junio 2002.
- [47] Textos científicos "Nucleación y crecimiento de cristales" obtenido de <http://www.textoscientificos.com/quimica/cristales/crecimiento-cristales>.
- [48] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovska, I. Chashechnikova, T. Khalyavka, J. Baran "Pyridine-TiO₂ surface interaction as a probe for surface active centers analysis" App. Surf. Sci. 214, pp. 222–231, 2003.

- [49] A. G. Shastri, A. K. Datye, J. Schwank "Influence of chlorine on the surface area and morphology of TiO₂" *App. Catal.*, 14 pp. 119-131, 1985.
- [50] M.C. Hidalgo, D. Bahnemann "Highly photoactive supported TiO₂ prepared by thermal hydrolysis of TiOSO₄: Optimisation of the method and comparison with other synthetic routes" *App. Catal. B: Environmental* 61, pp. 259–266, 2005.
- [51] C. Xue, D. Jian-qiao, C. Xin-hong, M. Wei-ping "Influence of hydrolysis in sulfate process on titania pigment producing TIAN" *Trans. Nonferrous Met Soc China* 19 pp. 829-833, 2009.
- [52] V. Ahmed Yasir, P.N. MohanDas, K.K.M. Yusuff "Preparation of high surface area TiO (anatase) by thermal hydrolysis of titanyl sulphate solution" *International J. of Inor. Mat.* 3 pp. 593–596, 2001.
- [53] E. F. Gallei, M. Hesse, E. Schwab "Preparation of Solid Catalyst" *Hand. of Hete. Catal.* V.8 pp. 57-66, 2003.
- [54] F. Schmidt, M. Hesse, K. K. Unger "Precipitation and Coprecipitation" *Hand. of Hete. Catal.* V.8 pp. 100-117, 2003.
- [55] J. L. Li, T. Inui, "Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures" *App. Catal. A: Gral.* V 137, pp. 105-117, 1996.
- [56] H.I Hsiang, S. C. Lin "Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of TiO₂ gels" *Mat. Sci. and Eng. A* 380 pp. 67–72, 2004.
- [57] H. I Hsiang, S. C. Lin "Effects of aging on the kinetics of nanocrystalline anatase crystallite growth" *Mat. Chem. and Phys.* 95 pp. 275–279, 2006.
- [58] D. S. Seo, J. K. Lee, E. G. Lee, H. Kim "Effect of aging agents on the formation of TiO₂ nanocrystalline powder" *Mat. Letters Z* 51 pp. 115–119, 2001.
- [59] J. L. Mesa "Síntesis Hidrotermal a presión autógena y presión controlada" Programa del Master Interuniversitario de nuevos materiales, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, obtenido de http://joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf.
- [60] Z. Li, B. Houa, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun "Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles" *J. of Coll. and Inter. Sci.* 288 pp. 149-154, 2005.
- [61] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, and L. Qi "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles" *Chem Mater*, 7 pp. 663-671, 1995.
- [62] K. Yanagisawa, J. Ovenstone "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature" *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 7781-7787, 1999.
- [63] Y. V. Kolen'ko, B.R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, C. Colbeau-Justin "Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method" *App.*

Catal. B: Environmental 54 pp. 51–58, 2004.

[64] Y. V. Kolen'ko, A. A. Burukhin, B. R. Churagulov, N. N. Oleynikov "Synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders from aqueous TiOSO₄ solutions under hydrothermal conditions" Mat. Letters 57 pp. 1124–1129, 2003.

[65] D. Mendoza, P. Salas, C. Angeles, R. Perez, V. M. Castaño "Caracterización microestructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes" Rev. Mexicana de física 50 suplemento 1 pp. 12–16, 2004.

[66] Y. Ochoa, Y. Ortegón, J. E. Rodríguez "Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema" Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 52 pp. 29-40, 2010

[67] R. K. Wah, Y. Liu, J. C. Falkner, V. L. Colvin "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area" J. of Col. and Inter. Sci. 302 pp. 530–536, 2006.

[68] Z. Ding, X. Hub, P. L. Yueb, G. Q. Lu, P. F. Greenfield "Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition" Catal. To. 68 pp. 173–182, 2001.

[69] B.R. Sankapal, M.Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui "Synthesis and characterization of anatase-TiO₂ thin films" App. Surface Science 239 pp. 165–170, 2005.

[70] Y. Ochoa, Y. Ortegón, M. Vargas, J. E. Rodríguez Páez "Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini" Suplemento de la Rev. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S1 (3) pp. 931-937, 2009.

[71] B. D. Cullity "Elements of X-ray diffraction" Addison-Wesley Publishing Company, E.U.A. 1956.

[72] ASTM International, Designation: D 3663 – 03 "Standard Test Method for Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers", 2008.

[73] ASTM International, Designation: D 4222 – 03 "Standard Test Method for Determination of Nitrogen Adsorption and Desorption Isotherms of Catalysts and Catalyst Carriers by Static Volumetric Measurements", 2008.

[74] ASTM International, Designation: D 4641 – 94 "Standard Practice for Calculation of Pore Size Distributions of Catalysts from Nitrogen Desorption Isotherms", 2006.

[75] J. R. Anderson, K. C. Pratt "Introduction to Characterization and testing of Catalyst" CSIRO Division of materials Science, University of Melbourne Australia 1985.

[76] Thermo Nicolet Corporation "Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry" A Thermo Electron Business USA 2001, <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.

[77] A. Maroto "Estudio comparativo de las propiedades superficiales de agregados metálicos soportados en alúmina" Tesis Doctoral España pp. 19-23, 2002.

[78] B. Voutou, E. C. Stefanaki "Electron Microscopy: The Basics" Physics of Advanced Materials Winter School 2008, obtenido de

<http://www.mansic.eu/documents/PAM1/Giannakopoulos1.pdf>.

- [79] O. A Fouad. "Upgrading of a low-grade titanium slag by sulphation roasting technique to produce synthetic rutile" *Acta Metallurgica Slovaca*, 11, pp. 14-24, 2005.
- [80] Winkler Co. "Ficha de seguridad de Sulfato de Calcio Anhidro" 2007, obtenido de: www.winklerltda.com/ficha_new.php?id=1514
- [81] Chemtrec Co. "Hoja de seguridad de óxido de calcio" 2005, obtenido de: [www3.icb.usp.br/.../CALCIUM%20CARBONATE%20\(aragonite;...pdf](http://www3.icb.usp.br/.../CALCIUM%20CARBONATE%20(aragonite;...pdf)
- [82] Nedez Christophe, J. L. Ray "Use of TiO₂ composition as catalyst for hydrolyzing COS and/or HCN" Patent Application Publication US2004/0247507 A1, 2004.
- [83] Y. Joo, "Sol-Gel Processing and Characterization of Macroporous Titania Coatings. Tesis doctoral University of Minnesota, pp. 108-118, 1995.
- [84] P. S. Ha, H. J. Youn, H. S. Jung, K. S. Hong, Y. H. Park, Kyung Hyun Koy "Anatase-Rutile Transition of Precipitated Titanium Oxide with Alcohol Rinsing" *J. of Coll. and Inter. Sci.* 223, pp. 16-20, 2000.
- [85] M. Suzana, P. Francisco, V. R. Mastelaro "Inhibition of the Anatase-Rutile Phase Transformation with Addition of CeO₂ to CuO-TiO₂ System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies" *Chem. Mater.* 14, pp. 2514-2518, 2002.
- [86] V. Martínez, J Marín, C. Aguilar "Evolución del tamaño nanocristalino en aleaciones Cu-Mo por medio de aleado mecánico" Congreso CONAMET Chile 2004.
- [87] W. Li, C. Ni, H. Lin, C. P. Huang y S Ismat Shah "Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles" *Journal of App. Physics* 96, 11, pp. 6663-6668, 2004.
- [88] A. A. Gribb, J. F. Banfield "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂" *American Mineralogist*. 82 pp. 717-728, 1997.
- [89] Y. Gao, S. A. Elder "TEM study of TiO₂ nanocrystals with different particle size and shape" *Mat Letters* 44 pp. 228-232, 2000.
- [90] Kheamrutai Thamaphat, Pichet Limsuwan y Boonlaer Ngotawornchai "Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM" *Kasetsart J. of Nat. Sci.* 42, pp. 357-361, 2008.
- [91] K. S. W. Sing "Reporting physisorption data for gas/solid systems" *Pure and Appl. Chem* 54, 11, pp. 2201-2218. UK IUPAC 1982.
- [92] M. Hair "Infrared Spectroscopy in surface chemistry" Marcel Dekker Inc N.Y. 1967.
- [93] G. Martra "Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behavior" *App. Catal. A: Gral* 200 pp. 275-285, 2000.
- [94] V. F. Kiselev, O. V. Krylov "Adsorption and Catalysis on Transition Metals and their oxides" Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York London Paris Tokyo 1985.
- [95] O. Yoshio, H. Hattori "Solid Base Catalysis" Springer Series in Chemical Physics, 2012.
- [96] A. Sahibed-Dine, A. Aboulayt, M. Bensitel, A. B. Mohammed Saad, M. Daturi, J.C.

Lavalley "IR study of CS₂ adsorption on metal oxides: relation with surface oxygen basicity and mobility" *J. of Mol. Catal. A* pp. 125-134, 2000.