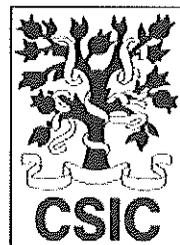

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)



**TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ALTA CAPACIDAD APLICADAS AL DESARROLLO DE
NUEVOS MATERIALES CATALIZADOR/ADSORBENTE PARA SU UTILIZACIÓN EN LA
DESULFURACIÓN DEL GAS NATURAL**

TESIS DOCTORAL

Presentada por: Johnny Saavedra López

Dirigida por: Prof. Avelino Corma Canós

Dr. Antonio Chica Lara

Valencia, 2011.

**TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ALTA CAPACIDAD APLICADAS AL DESARROLLO DE
NUEVOS MATERIALES CATALIZADOR/ADSORBENTE PARA SU UTILIZACIÓN EN LA
DESULFURACIÓN DEL GAS NATURAL.**

MEMORIA

Presentada por:

Johnny Saavedra López

Dirigida por:

Prof. Avelino Corma Canós DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Dr. Antonio Chica Lara DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Para optar al título de

DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)**

Valencia, 2011

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Gas natural.	12
1.1.1. Fuentes y yacimientos.	13
1.1.2. Composición del gas natural.....	19
1.1.3. Clasificación del gas natural.	21
1.1.4. Propiedades y usos del gas natural.	22
1.1.5. Operaciones de purificación del gas natural.	32
1.2. Procesos de desulfuración del gas natural.....	38
1.2.2. Procesos de adsorción.....	42
1.2.3. Desulfuración catalítica.	45
1.2.4. Otros procesos.....	46
1.3. Química de la desulfuración.....	48
1.3.1. Química de los compuestos de azufre presentes en el gas natural.	49
1.3.2. Reacciones de desulfuración.	58
1.3.3. Adsorción de compuestos de azufre en metales.	62
1.4. Catalizadores de desulfuración.	63
1.4.1. Catalizadores de HDS.....	64
1.4.2. Catalizadores-Adsorbentes basados en ZnO.	70
1.4.3. Regeneración de catalizadores.....	73
1.5. Técnicas de alta capacidad (“High Throughput”) aplicadas al estudio de la actividad catalítica.	73
1.5.1. Impacto de las tecnologías de “High Throughput” en catálisis.	77
1.5.2. Aplicaciones en catálisis homogénea	79
1.5.3. Aplicaciones en catálisis heterogénea.....	80
1.6. Objetivos de la presente tesis doctoral	81

2. DISEÑO EXPERIMENTAL, MATERIALES Y MÉTODOS 83

2.1. Condiciones para el diseño de los experimentos.	86
2.2. Secuencia experimental.....	89
2.3. Materiales utilizados.....	91
2.3.1. Mezclas gaseosas para alimentación al reactor.	91
2.3.2. Catalizadores utilizados.	92
2.3.3. Preparación de catalizadores.	97
2.3.4. Incorporación de la fase activa.....	102
2.3.5. Conformado de las partículas y configuración del lecho catalítico.	103
2.4. Equipo de reacción.	103
2.4.1. Descripción del equipo de reacción.....	103
2.5. Diseño experimental.....	109
2.5.1. Experimentos de desulfuración.	109
2.5.2. Experimentos de hidroconversión de n-pentano.....	112
2.5.3. Presentación de los resultados.....	113
2.6. Técnicas utilizadas en la caracterización de catalizadores.	114
2.6.1. Difracción de Rayos X.	114
2.6.2. Adsorción/desorción de nitrógeno.....	114
2.6.3. Técnicas de imagen SEM y TEM.....	115
2.6.4. Análisis elemental (C, S, H, N).....	115

3. ETAPA I: EXPLORACIÓN. ESTUDIO EXPLORATORIO DE CATALIZADORES APLICADOS A LA DESULFURACIÓN PROFUNDA DE GAS NATURAL..... 120

3.1. Estudio exploratorio a tiempos cortos de reacción (5 horas).....	120
3.1.1. Catalizadores convencionales de HDS.	119
3.1.2. Catalizadores convencionales de HDS + adsorbente.....	125
3.1.3. Catalizadores basados en óxidos mixtos de Zn-Al soportados.....	131
3.2. Estudio exploratorio a tiempos largos de reacción (10 días).	139
3.2.1. Catalizadores convencionales de HDS.	140
3.2.2. Materiales tipo catalizador-adsorbente.	143
3.3. Conclusiones de la Etapa de Exploración.	147

4. ETAPA II: OPTIMIZACIÓN. MEJORA DE UN CATALIZADOR BASADO EN ÓXIDOS DE Zn-Al Y ZnO NANOCRISTALINO APLICADO EN LA DESULFURACIÓN PROFUNDA DE GAS NATURAL.....	151
4.1. Óxidos mixtos de Zn-Al.....	152
4.1.1. Influencia de la temperatura de calcinación y concentración de Ni y Cu.....	152
4.1.2. Influencia del incremento del área específica por adición de Mg.....	171
4.2. ZnO nanocrystalino.....	174
4.2.1. Influencia de la concentración de Ni y Cu.....	174
4.2.1.1. Estudio catalítico.....	176
4.3. Estudio de la influencia del azufre acumulado en el catalizador. Condiciones cercanas a las de saturación.....	180
4.3.1. Estudio catalítico.....	184
4.4. Conclusiones de la Etapa de Optimización.....	187
5. ETAPA III: APLICACIÓN. SELECCIÓN DE CATALIZADORES Y ESTUDIOS ADICIONALES PARA SU APLICACIÓN INDUSTRIAL. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DEL SISTEMA OPTIMIZADO Ni-Cu/ZnAlHT FRENTE A CIERTAS IMPUREZAS PRESENTES EN EL GAS NATURAL.....	189
5.1. Metanación.....	192
5.2. Formación de CO.....	192
5.3. Hidroconversión (hidrogenólisis).....	195
5.3.1. Reactividad frente al n-C ₅	195
5.3.2. Influencia de la relación H ₂ /n-C ₅	202
5.3.3. Influencia de la adición de alcalino en la conversión de n-C ₅	205
5.3.4. Efecto de la adición de alcalinos en la desulfuración y adsorción de H ₂ S.....	207
5.4. Conclusiones de la Etapa de Aplicación.....	209
6. CONCLUSIONES GENERALES.....	209
7. ALCANCE DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL.....	213

ANEXO I.....	214
ANEXO II.....	216
RESUMEN	227
BIBLIOGRAFÍA.....	230

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El gas natural se proyecta como la fuente de energía de mayor crecimiento en las próximas décadas. Se prevé que su consumo aumente en un 44% para el año 2035, destinándose principalmente a usos industriales (44%) y generación de electricidad (36%)¹. En el año 2050, de acuerdo con la Agencia de Información de la Energía de los Estados Unidos (EIA), ocupará el primer puesto entre los combustibles de origen fósil más utilizados². Se trata de una fuente de energía limpia (comparada con otras fuentes de origen fósil), de alta eficiencia y con una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Además, existen grandes reservas y sus tecnologías de extracción y explotación tienen un avanzado nivel de desarrollo.

En las próximas décadas, el gas natural emergerá con un gran potencial para su uso como combustible, como sustituto del carbón en procesos de gasificación y como materia prima para la industria petroquímica³. El empleo del gas natural como combustible genera niveles de gases contaminante sensiblemente menores que el empleo del petróleo y sus derivados. En la Tabla 1-1 se comparan los niveles de emisión de diferentes combustibles fósiles.

Como se puede ver el gas natural además de tener un mayor poder calorífico genera una menor cantidad de gases contaminantes, especialmente de NO_x y SO_x.

Tabla 1-1. Comparación de los niveles de emisión de diferentes combustibles fósiles. Unidades=lb*108/BTU. Tomado de la referencia 4.

Compuesto	Gas Natural	Petróleo	Carbón
CO ₂	117000	164000	208000
CO	40	33	208
NO _x	92	448	457
SO ₂	1	1122	2591
Mat. Particulado	7	84	2744
Hg	0	0.007	0.016
Poder calorífico (MJ/Kg)	55.5	47.3 (gasolina)	27.0 (antracita)

La principal limitación de las diferentes aplicaciones del gas natural viene dada por la presencia de las diversas impurezas que le acompañan y la concentración en la que estas se encuentran⁴. La eliminación de estos contaminantes, especialmente la de los compuestos azufrados, representa el reto más importante desde el punto de vista tecnológico, de tal manera que las industrias química y petroquímica destinan una gran parte de su presupuesto a la eliminación de estos compuestos⁵.

Los compuestos de azufre son altamente reactivos y afectan al buen funcionamiento de diferentes procesos industriales. En general, todos los sistemas catalíticos de tipo metal/soporte son afectados por la presencia de azufre; además, en los procesos de combustión, se generan óxidos de azufre (SO_x) los cuales, una vez liberados a la atmósfera, entran en contacto con el agua produciendo la denominada "lluvia ácida", cuyo efecto contaminante es bien conocido.

El contenido de azufre permitido en el gas natural que sale de las refinerías es variable y generalmente depende del tipo de compuesto de azufre presente. Así, por ejemplo, el control del H₂S en la planta es más riguroso que para los demás compuestos (tioles, CS₂, COS), dado su carácter corrosivo. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) fija un máximo de azufre total en el gas natural en 1 grain* (17 ppm), mientras que el máximo valor para el H₂S es de 0.25 grain. Los procesos de purificación de gas natural están diseñados para proporcionar un gas natural “dulce”, con un contenido de H₂S de 4 ppm⁶, un nivel fácilmente alcanzable con las tecnologías de desulfuración actualmente disponibles. Sin embargo, las nuevas legislaciones medioambientales, así como las nuevas aplicaciones y el uso masivo que se pronostica para esta fuente de energía, hacen necesario el desarrollo nuevos procesos que permitan reducir los niveles de azufre hasta concentraciones significativamente más bajas, unas pocas ppms o incluso ppbs^{7,8,9}.

Para minimizar los efectos del azufre en procesos tecnológicos y conseguir reducir al máximo su presencia se pueden seguir dos caminos. El primero está relacionado con su eliminación utilizando procesos de desulfuración físico-químicos¹⁰ (principalmente absorción y adsorción). Sin embargo es poco probable que todo el azufre se pueda eliminar de todas las corrientes utilizando estos métodos separadamente, así, para cada aplicación específica se suele desarrollar un proceso de eliminación que opera en unas determinadas condiciones. El segundo camino está relacionado con el desarrollo de procesos catalíticos resistentes al azufre o menos sensibles al envenenamiento debido a su presencia. Esta alternativa está menos explorada; sin embargo, el progresivo conocimiento que se está adquiriendo de las propiedades físico-químicas de metales y óxidos, está favoreciendo el desarrollo de nuevos materiales catalíticos con propiedades “tioresistentes”.

* 1 grain= cantidad de gramos presentes en 100 pies cúbicos estándar de gas natural

La reducción de azufre a niveles tan bajos como los requeridos en las nuevas aplicaciones del gas natural se presenta desde muchos puntos de vista problemática; a manera de ejemplo, para la reducción desde 10 ppm de azufre en un proceso convencional de hidrodesulfuración (HDS), entre otros requerimientos es necesario: 1) aumentar la actividad de los catalizadores de los que actualmente se dispone por un factor de 4-5 veces de manera que se puedan alcanzar conversiones de azufre del orden del 99.9%, y de 7 veces para lograr concentraciones de azufre de 0.1 ppm¹¹ en el producto final, 2) hacer el proceso mucho más severo incrementando la presión parcial de hidrógeno de 1.5 a 2 veces o combinando las reacciones de HDS con procesos de tipo no catalítico¹² (absorción, adsorción), soluciones que suelen ser muy complejas y caras.

Por otro lado, los procesos más utilizados en la desulfuración profunda de gas natural, basados fundamentalmente en la absorción de los compuestos de azufre sobre aminas, son poco versátiles en cuanto a la naturaleza de los compuestos de azufre a eliminar. Si bien son altamente eficientes para la eliminación de H₂S, la eliminación de otro tipo de compuestos como COS, CS₂, mercaptanos y especialmente compuestos tiofénicos, suponen una importante limitación para la desulfuración profunda a gran escala del gas natural. Actualmente las tecnologías de desulfuración más eficientes que se aplican a gran escala combinan la transformación catalítica de los compuestos de azufre utilizando procesos de hidrodesulfuración (HDS) con la eliminación del H₂S generado mediante su adsorción en ZnO¹³.

En la actualidad no existe ningún método comercial o técnicamente factible para la eliminación de todos los compuestos de azufre presentes en el gas natural, especialmente bajo las condiciones de proceso requeridas¹⁴: alto contenido de agua, presencia de

oxígeno, vapores de hidrocarburos condensables, material particulado y agentes que favorecen la coalescencia de partículas en los sistemas de distribución y procesamiento. Se ha trabajado en varios campos con el fin reducir al máximo los niveles de azufre en el gas natural; entre otros, se ha trabajado en la mejora de las tecnologías tradicionales de HDS, especialmente en la síntesis de nuevos materiales con propiedades catalíticas mejoradas. También se ha trabajado en el desarrollo de nuevas tecnologías del tipo no-HDS, especialmente en aquellas basadas en procesos de adsorción.

El desarrollo de tecnologías para desulfuración del gas natural por debajo de los niveles de un gas natural dulce (<4 ppmv) hasta llegar a la purificación profunda (<0.1 ppm) se ha abordado utilizando diferentes procesos. Las alternativas más eficientes para la eliminación del H₂S de acuerdo con el Gas Research Institute¹⁵ son las que se utilizan agentes oxidantes como nitrato de sodio (proceso Sulfachek™) o formaldehído (proceso Scavinox™); además de procesos con adsorbentes basados en óxidos de hierro con diferentes soportes (procesos Sulfatreat™, Chemsweet™ y CJ Activated Carbon™).

La economía y versatilidad de los procesos de adsorción en lechos empacados ha llevado a que se estudien diferentes adsorbentes sólidos basados en ZnO. En un estudio comparativo de diferentes muestras comerciales en la conversión de dimetil sulfuro (DMS) de gas natural¹⁶, probando diferentes composiciones, se determinó que los materiales basados en ZnO eran eficientes en adsorción de compuestos de azufre y que la adición de Cu como promotor aumenta la reactividad del DMS en condiciones suaves de reacción (T_{amb} y 50 psi). Esta ventaja ha sido explotada en productos comerciales para purificación profunda como Puraspec™ (de Johnson & Matthey), C8-7-01™ (de Süd-chemie)¹⁷ y Osaka Gas¹⁸.

1.1. Gas natural.

El gas natural es un combustible de origen fósil, como el petróleo y el carbón, que está formado principalmente por metano e hidrocarburos ligeros. Según la teoría más aceptada proviene de la descomposición de plantas, animales y microorganismos que vivieron hace millones de años.

El gas natural puede tener además un origen biológico como subproducto de la transformación anaeróbica de materia orgánica por microorganismos. Los microorganismos metagénicos (del tipo *archaea*)¹⁹ descomponen la materia orgánica para producir metano en zonas cercanas a la superficie de la tierra con deficiencia de oxígeno; el metano así formado es liberado a la atmósfera el cual, bajo ciertas circunstancias, puede ser almacenado y conducido para ser utilizado como gas natural.

La tercera vía de formación de gas natural es a través de procesos de naturaleza no biogénica. Los hidrocarburos se forman a las condiciones severas de las profundidades de la corteza terrestre, donde co-existen gases ricos en hidrógeno y moléculas que contienen carbono que a medida que van migrando a la superficie interactúan con minerales en ausencia de oxígeno²⁰ para formar metano e hidrocarburos ligeros. El proceso sería similar al ocurrido en los procesos termogénicos.

El gas natural convencional se encuentra en yacimientos de manera análoga al petróleo y en ocasiones combinado con este, con carbón o con agua. Los yacimientos más ricos en gas natural suelen encontrarse de 1,5 a 3 kilómetros de la superficie terrestre. Los que se encuentran a mayor profundidad contienen esencialmente gas natural, y en muchos casos

metano puro²¹. En este caso el gas es denominado gas termogénico “seco” debido a que no contiene cantidades considerables de hidrocarburos más pesados.

1.1.1. Fuentes y yacimientos.

A pesar de las diferentes rutas de formación, el gas natural migra entre los sedimentos de la corteza terrestre y queda atrapado en diferentes formaciones geológicas. El denominado gas natural convencional se encuentra alojado en rocas porosas asociadas a petróleo y/o gas, mientras que el gas natural no convencional se encuentra alojado en rocas con poca porosidad, asociado con agua formando hidratos de metano en las plataformas continentales de los océanos o en yacimientos a gran profundidad.

El gas natural convencional se encuentra atrapado en yacimientos geológicos de rocas sedimentarias porosas, cubiertas por rocas de mayor densidad e impermeables al gas formando una especie de “domo” bajo el cual se pueden almacenar grandes cantidades de gas, petróleo y agua. La extracción del gas se realiza de forma similar a la del petróleo, aprovechando la alta presión a la que se encuentra en el interior de la tierra mediante torres ubicadas en pozos, Figura 1-1²².

Las reservas de gas natural convencional se encuentran distribuidas en el mundo de acuerdo con la información mostrada en la Figura 1-2. Los principales yacimientos se encuentran en Rusia y Oriente Medio (Qatar, Irán, Arabia Saudita y Emiratos Árabes Unidos) con 2015 y 2550 trillones (10^{12}) de metros cúbicos respectivamente y en menor medida Nigeria, Estados Unidos y Venezuela con 200, 150 y 182 trillones de pies cúbicos, en total, estos países contribuyen con el 75% del total del volumen de las reservas mundiales²³.

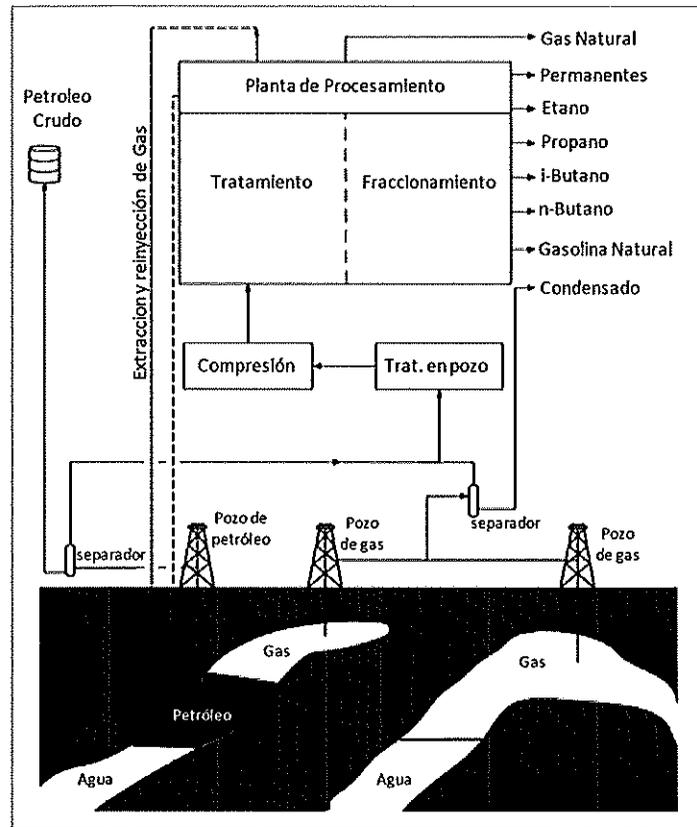


Figura 1-1. Esquema de un yacimiento y del procesamiento primario del gas natural. Tomado de la referencia 22.

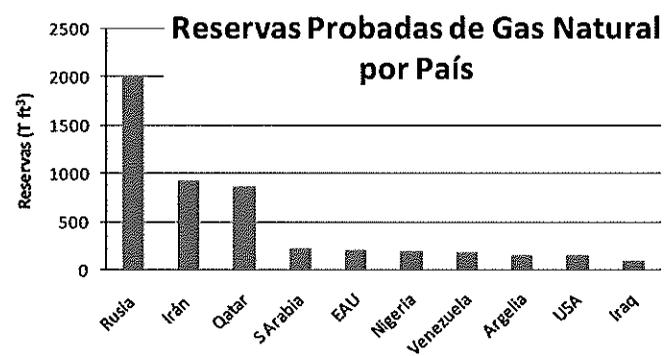


Figura 1-2. Reservas de gas natural convencional probadas por país. Tomado de la referencia 23.

Para la explotación de las reservas de gas natural convencional existe un gran desarrollo tecnológico. Sin embargo para la explotación de los yacimientos de gas no convencionales existen limitaciones tanto para su prospección como para su explotación.

a. Yacimientos de gas natural a gran profundidad.

Son depósitos de gas a profundidades mayores de 5000 metros. La exploración y explotación de este tipo de yacimientos resulta bastante cara, por lo que su extracción está limitada.

b. Yacimientos de arena compacta (“tight gas”).

Son yacimientos de gas atrapados en formaciones de roca dura inusualmente impermeable, o en arenisca o piedra caliza no porosa. Las propiedades de capilaridad de la roca se ven afectadas por su tamaño y forma, por lo que la fluido-dinámica funciona de forma diferente que en yacimientos convencionales de gas. La forma de extraer el gas de estos yacimientos es por fractura y ataque ácido de la roca. Este tipo de gas, a pesar de los altos costos de producción, representa una fracción bastante elevada de las reservas mundiales de gas natural (cerca al 20%)²⁴.

c. Yacimientos de esquisto del Devónico [“devonican shale (mudstone) gas”].

Son depósitos de gas que se formaron a partir del lodo de mares superficiales hace 350 millones de años (durante el periodo devónico de la era paleozoica), representa un 5% del gas natural total técnicamente recuperable. El esquisto es una roca sedimentaria de tamaño de grano muy pequeño, la cual se puede romper muy fácilmente en láminas finas

paralelas. Es una roca muy suave que no se desintegra al humedecerse y proviene de arcillas y lodos que han sufrido una serie de procesos metamórficos intermedios. Los yacimientos consisten en rocas con un gran contenido de materia orgánica que se caracterizan por su bajo poder calorífico y altos contenidos de ceniza y minerales (Kerogeno²⁵).

d. Metano bajo lechos de carbón.

Muchos yacimientos de carbón contienen gas natural entre las vetas que forma el carbón o entre las rocas adyacentes. El metano liberado por las actividades de extracción del carbón se puede almacenar e inyectar en las líneas de gas natural y puede llegar a representar hasta un 5% de las reservas de gas natural.

e. Yacimientos en zonas geo-presurizadas.

Son yacimientos que se encuentran a presiones más altas que las usuales para su profundidad, son formadas por capas de arcilla depositada y compactada sobre materiales adsorbentes más porosos como arenas o cienos. El agua y gas atrapados en el material arcilloso es evacuado por la compresión de la arcilla y migran hacia los depósitos de roca más porosa. Son yacimientos que se encuentran a grandes profundidades bajo la superficie terrestre (entre 3000 y 9000 metros), lo que hace que su extracción sea muy complicada. Representan un porcentaje mayor que las reservas anteriormente mencionadas (incluidos los yacimientos convencionales). Actualmente no se están explotando a gran escala.

f. Hidratos de Metano.

El metano presente en forma de hidratos es una de las formas de almacenamiento de gas natural descubierta e investigada más recientemente²⁶. Están formados por agua congelada que forma "celdas" alrededor de moléculas de metano (130 tipos de moléculas forman hidratos). Tienen el aspecto de nieve fundida y fueron descubiertos en ciertas regiones del océano ártico. La oficina geológica de los Estados Unidos (US Geological Survey) estima que los hidratos de metano pueden contener más carbón orgánico que las reservas de carbón, petróleo y gas natural convencional juntas²⁷. La Figura 1-3 muestra las cinco estructuras posibles de hidratos de metano, las cuales están formadas por puentes de hidrógeno²⁸.

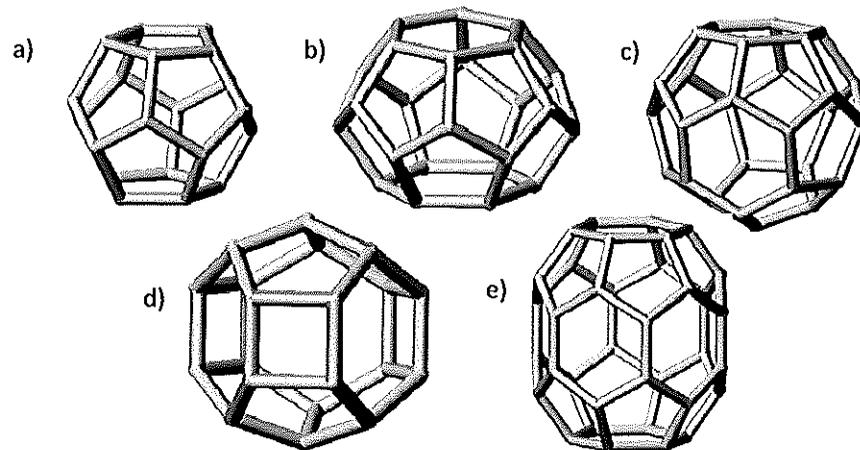


Figura 1-3. Estructuras de los cinco poliedros de hidratos cristalinos (Clatratos) formados por puentes de hidrógeno. a) dodecaedro pentagonal, b)tetrakaidecaedro, c)hexakaidecaedro, d)dodecaedro irregular, e)icosaedro. Ref 28.

Los yacimientos de hidratos de metano se encuentran localizados en la plataforma continental de América, Europa, Asia y en las zonas con hielo permanente del Ártico²⁹, como se muestra en la Figura 1-4³⁰. Las estimaciones sugieren que los hidratos de gas alcanzan un total de 10^{19} g de carbón (1.87×10^{16} m³), cerca de 4 veces la cantidad de reservas comprobadas de gas convencional y aproximadamente el doble de los demás hidrocarburos combinados³¹.

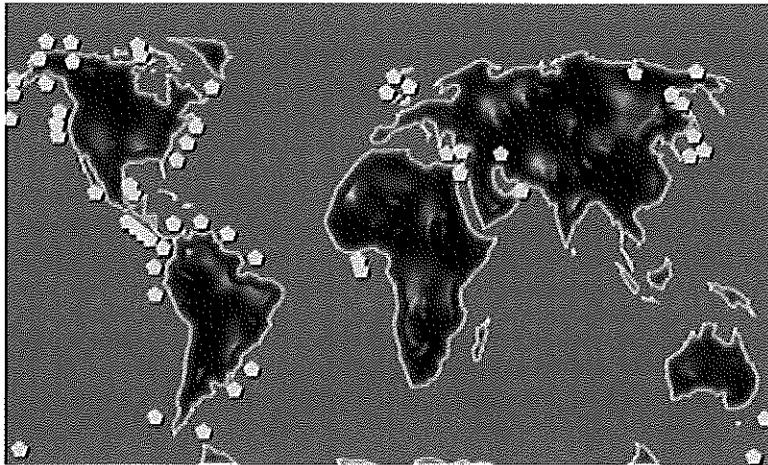
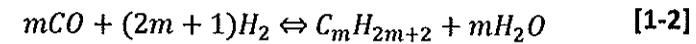
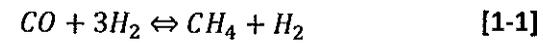


Figura 1-4. Distribución de las reservas de hidratos de metano en el mundo. Tomado del sitio web del Oak Ridge National Laboratory. Referencia 30.

g. Gas Natural Sintético.

El sustituto de gas natural, o gas natural sintético, es una mezcla de hidrocarburos que se prepara a partir de la reacción de metanación de gas de síntesis (Reacción 1-1), o por procesos como el de Fischer Tropsch (FT) (Reacción 1-2).



La metanación también suele utilizarse en la eliminación de pequeñas cantidades de CO de ciertas corrientes gaseosas, es un proceso catalizado con materiales que generalmente contienen Ni como fase activa³².

En la síntesis de FT, dependiendo de las condiciones de reacción y el catalizador utilizados, se puede producir desde hidrocarburos ligeros hasta ceras pesadas. Los catalizadores más utilizados en la síntesis de FT incluyen en su composición Fe, Co, Ni y Ru; la reacción se lleva a cabo entre 150°C y 350°C y a presiones entre 1 y cientos de atmósferas. Los catalizadores más comúnmente utilizados de Fe y Co, los cuales se envenenan fácilmente con la presencia de azufre en concentraciones tan bajas como 0.05 ppm³³.

1.1.2. Composición del gas natural.

Aunque han sido hallados pozos con altos contenidos en CO₂ (92%), H₂S (88%) o N₂ (86%), lo normal es que la composición del gas natural varíe dentro del rango de los valores que se muestran en la Tabla 1-2.

Tabla 1-2. Composición del Gas Natural de acuerdo con su origen geológico.

	Era Geológica	
	Mesozoico (%mol) 60-200 millones de años	Paleozoico (%mol) 250-400 millones de años
N₂	0.32	0.94
H₂S	4.37	17.89
CO₂	2.41	3.49
Metano	85.34	56.53
Etano	4.50	7.69
Propano	1.50	3.38
Isobutano	0.25	0.87
n-Butano	0.48	1.73
Isopentano	0.15	0.71
n-Pentano	0.21	0.76
Hexano	0.47+	1.48
> Heptano	--	4.53

Las características del gas natural están relacionadas con la naturaleza y composición de sus constituyentes. N₂, H₂, H₂O, Cl₂ son los constituyentes que se encuentran a nivel de trazas, junto con: Ar, O₂, He, sulfuros, disulfuros y mercaptanos orgánicos. Estos últimos solo son detectados con sistemas de análisis de alta sensibilidad. El Hg puede estar presente en cantidades de hasta 300 ppm_w y As en niveles de ppb³⁴.

El Hg puede dañar los intercambiadores de calor de aluminio que son utilizados en procesos criogénicos. De esta manera un diseño de tratamiento de gas tradicional necesita por lo menos eliminar el Hg al nivel de 0.01µg/Nm³. Los materiales radioactivos que normalmente están presentes en la naturaleza también pueden ser un problema en el

procesamiento del gas natural. El gas Rn, por ejemplo, puede estar presente a niveles de 1 a 1450 pCi/l³⁵ (pico Curie por litro).

Las operaciones de procesamiento de gas natural van a estar determinadas por la naturaleza y cantidad de las impurezas presentes. Así, por ejemplo, si hay una concentración de H₂S mayor al 2-3% la recombinación con otros componentes produce sulfuro de carbonilo (COS), disulfuro de carbono (CS₂), azufre elemental y mercaptanos. El CO₂, N₂ y He actúan como diluyentes y disminuyen el poder calorífico del gas natural. El O₂ puede pasar a las líneas que operen a presión por debajo de la atmosférica y causar importantes problemas de corrosión²².

1.1.3. Clasificación del gas natural.

El gas natural se clasifica de acuerdo con su contenido en líquidos como seco o rico (en compuestos condensables) y con su contenido de azufre como dulce o amargo.

1.1.3.1. Contenido de líquidos.

La composición es el factor más importante en la economía de los procesos de tratamiento del gas natural. Un gas natural con un alto contenido en hidrocarburos C₂₊, puede ser tratado para recuperar corrientes que tienen un mejor mercado que el gas natural en sí. La cuantificación de la cantidad de líquidos se hace con las unidades GPM, o galones de líquidos que pueden ser recuperados por 1000 pies cúbicos estándar de gas (o m³ de liq/100 m³ de gas).

El factor GPM se aplica a etano (o propano) y compuestos más pesados. En el caso del etano, al no ser condensable en condiciones normales, su GPM es un valor hipotético, aceptado industrialmente, pero que no es práctico, ya que la condensación completa del etano no es posible por razones económicas y energéticas.

1.1.3.2. Contenido de azufre.

El gas natural se clasifica como dulce o amargo de acuerdo con la cantidad de compuestos de azufre que contiene. Un gas "dulce" contiene cantidades despreciables de H₂S (menos de 4 ppm), mientras que un gas "amargo" incluye cantidades importantes de H₂S. Estos compuestos de azufre son una gran amenaza para el buen funcionamiento de las unidades de proceso ya que es altamente corrosivo en presencia de agua.

1.1.4. Propiedades y usos del gas natural.

Durante la mayor parte del siglo XIX el gas natural fue utilizado como fuente de iluminación, y era obtenido principalmente de las minas de carbón. Después de la invención del alumbrado público alimentado con electricidad a finales del siglo XIX, y hasta la aparición de sistemas de distribución adecuados y controladores termostáticos de temperatura en sistemas de calefacción a mediados de los años 60, el gas natural no era utilizado, sino que era liberado a la atmósfera o abandonado en sus yacimientos originales sin explotar.

Actualmente el gas natural tiene múltiples aplicaciones como fuente de energía doméstica e industrial, transporte y como materia prima en la fabricación de pinturas, fertilizantes,

plásticos, anticongelantes, películas fotográficas, explosivos, etc. A modo de ejemplo en la Figura 1-75 se muestra la distribución del uso del gas natural como combustible.

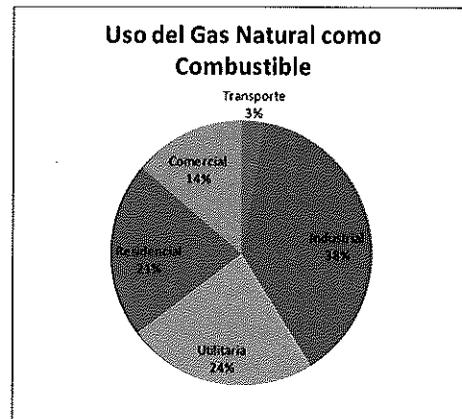


Figura 1-5. Distribución del uso del gas natural como combustible. Ref. 23.

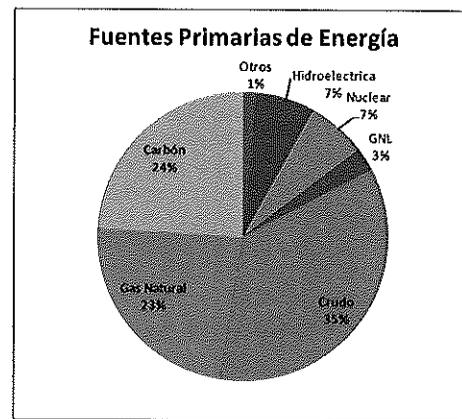


Figura 1-6. Fuentes primarias de energía. Ref. 1.

1.1.4.1. Combustible.

El gas natural se usa como combustible primario en un rango amplio de aplicaciones residenciales, comerciales e industriales³⁶ (Figura 1-6). Debido a sus características como combustión limpia y elevada relación H/C (libre de partículas y reducida emisión de CO₂). El gas natural está siendo considerado como un combustible viable para su uso en una parte importante del sector del transporte³⁷.

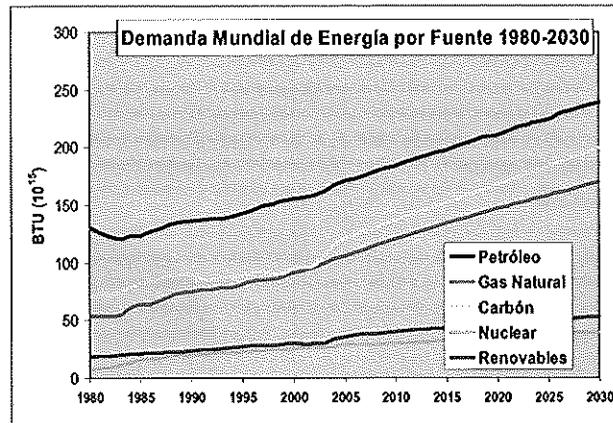


Figura 1-7. Demanda Mundial de energía por fuente. Tomado de EIA International Energy Outlook 2008. Ref. 23.

La Figura 1-7 muestra el pronóstico de la demanda energética en los próximos 20 años. La única forma de satisfacer la demanda de energía es con una rápida transición hacia la utilización del gas natural motivada por razones tanto ambientales como tecnológicas²³, así como una masificación en la utilización del hidrógeno como combustible.

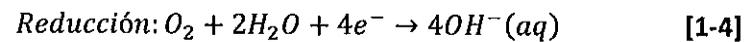
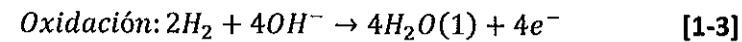
1.1.4.2. Pilas de combustible de gas natural.

Las pilas de combustible representan una tecnología prometedora para la generación de energía limpia y eficiente que generan electricidad por reacciones electroquímicas. Esencialmente, una pila de combustible trabaja haciendo pasar una corriente de combustible (generalmente H₂) y un oxidante sobre electrodos separados por un electrolito

(Figura 1-8). Cuando se usa H₂ puro como combustible y O₂ puro como oxidante, la reacción que tiene lugar en la pila produce solamente calor, electricidad y agua como subproducto.

Las pilas se pueden definir como un dispositivo electroquímico que convierte energía química en energía eléctrica siempre que sea alimentada continuamente con combustible y oxidante. La máxima diferencia con las máquinas térmicas consiste en que estas últimas están limitadas por la eficiencia de Carnot, mientras que las pilas de combustible no³⁸.

Al igual que en una batería, una pila de combustible tiene un ánodo y un cátodo. Los procesos de oxidación y reducción ocurren en los electrodos (oxidación del hidrógeno a H⁺ en el ánodo y reducción del oxígeno por el H⁺ en el cátodo) según las reacciones 1-3 y 1-4³⁹.



Las pilas se clasifican de acuerdo con el tipo de electrolito y la temperatura a la que operan, y pueden ser³⁸:

- AFC - Pilas de combustible alcalinas (KOH 60-120°C).
- PEMFC - Pilas de combustible de membranas de intercambio (Nafion 50-100°C).
- PAFC - Pilas de combustible de ácido fosfórico (H₃PO₄ ~220°C).
- MCFC - Pilas de combustible de carbonato fundido ((Li-K)CO₃ ~650°C).
- SOFC – Pilas de combustible de óxido sólido (Y₂O₃-ZrO₂ ~1000°C).

En la práctica, las pilas de combustible de gas natural tienen muy bajos niveles de emisiones contaminantes (CO_2 y azufre) y son fuente de electricidad fiable y de alta calidad. El uso de gas natural proporciona el método más limpio de generación de electricidad entre los combustibles fósiles, en pilas de tamaño muy compacto, pudiendo ser utilizadas en los sitios donde se requiera, sin partes móviles o maquinaria complicada y con tiempos de operaciones de miles de horas⁴⁰.

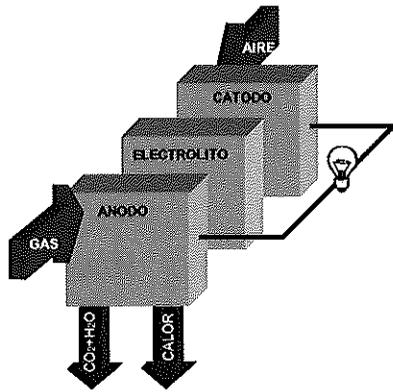


Figura 1-8. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de gas natural. Ref. 40.

La meta más ambiciosa del diseño de las pilas de combustible es la utilización del gas natural de manera masiva ya que es el combustible ideal para cualquier tipo de pila⁴¹. La Figura 1-9 muestra las posibles aplicaciones del gas natural en procesos que utilizan pilas de combustible para generación y cogeneración en fuentes fijas y móviles⁴².

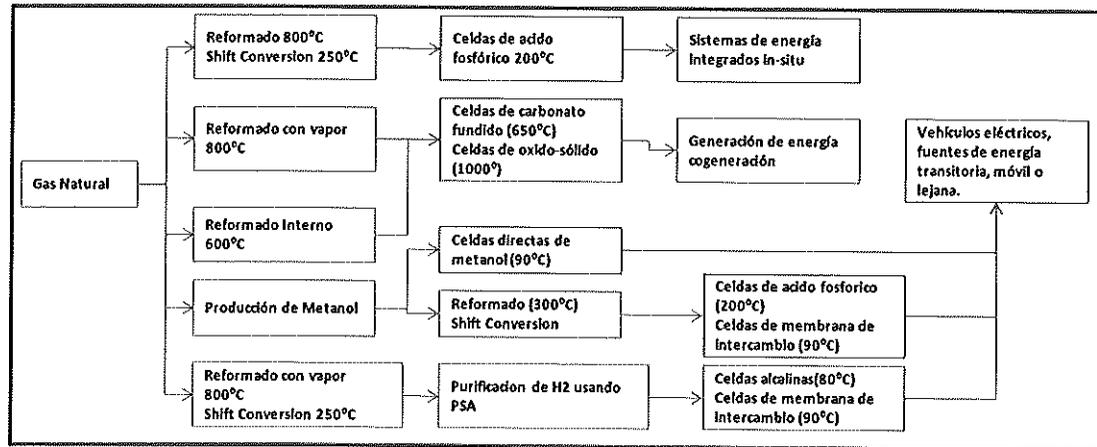


Figura 1-9. Uso potencial del gas natural con las diferentes clases de pilas de combustible Ref. 42.

1.1.4.3. Producción de hidrógeno

Cerca del 80% del suministro mundial de H₂ es producido por reformado por vapor de gas natural⁴³. En la práctica industrial, el H₂ necesario es producido como subproducto de reformado de nafta y de gas natural. Otras fuentes de H₂ son los procesos de gasificación del carbón y a partir de hidrocarburos por oxidación parcial (proceso POX). El H₂ es usado principalmente en la producción de amoníaco y otros fertilizantes basados en nitrógeno.

1.1.4.4. Gas natural como materia prima en la industria petroquímica

El metano del gas natural puede ser sometido a diferentes procesos para la producción de intermedios petroquímicos o productos terminados de mayor valor añadido a través de rutas de transformación directas o indirectas⁴⁴. Las rutas directas incluyen la oxidación

parcial de gas natural a metanol y formaldehído y la aromatización e hidroaromatización del metano, mientras que las rutas indirectas incluyen la oxidación parcial de metano a C₂ y la reacción de acoplamiento oxidativo del metano (OCM) en procesos GTL (Gas to Liquids)⁴⁵.

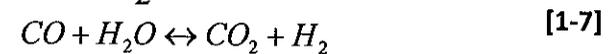
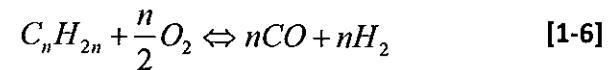
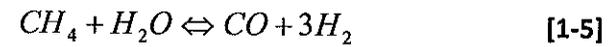
En cuanto a los procesos petroquímicos para el aprovechamiento del metano, se pueden mencionar diferentes rutas como aquellas implicadas en la síntesis de olefinas e intermedios químicos, gasolinas y combustibles destilados. Todas las rutas tienen como punto de partida el gas de síntesis, cuya producción requiere de etapas de reformado y/o oxidación parcial del gas natural de partida^{46 47}. Entre otros, los principales procesos de transformación química del gas natural son:

- Síntesis de metanol.
- Acoplamiento oxidativo a olefinas.
- Acoplamiento oxidativo a gasolina.
- Síntesis de Fischer Tropsch a destilados.
- Síntesis de Fischer Tropsch a gasolina.
- Gas Natural a olefinas vía metanol.
- Gas Natural a gasolina vía metanol.

1.1.4.5. Producción de Gas de Síntesis.

El gas de síntesis es usado como intermedio en la síntesis de una amplia variedad de productos químicos (amoníaco, metanol, productos de Fischer-tropsch, etc) y al ser purificado es la principal fuente de hidrógeno petroquímico. Se produce por reformado de gas natural y nafta (operado a 800-870°C y 20-27 Bar de presión con catalizadores de basados en Ni) (Reacción 1-5) y por oxidación parcial de hidrocarburos (Reacción 1-6).

Como proceso adicional se usa la reacción de desplazamiento de agua ("Water Gas Shift", WGS, Reacción 1-7), la cual reduce el contenido de CO produciendo hidrógeno adicional o para ajustar la relación H₂/CO necesaria en las etapas siguientes de procesamiento.



En los procesos anteriormente mencionados, las alimentaciones deben estar libres de azufre. Para ello suele recurrirse a ciertos pre-tratamientos que permiten obtener niveles de azufre por debajo de 0.1 ppm.

En la reacción de WGS el CO es convertido a CO₂ y H₂ en dos pasos (Reacción 1-7). El primero se realiza a alta temperatura (370°C) con un catalizador de Cr/Fe₂O₃. El segundo paso se lleva a cabo a baja temperatura (200-215°C) con un catalizador de Cu/ZnO/Al₂O₃; en total, el contenido de CO se puede llegar a rebajar hasta niveles del 0.1%. Posteriormente, el CO₂ generado en la reacción es eliminado por adsorción con soluciones de K₂CO₃ y aminas hasta un contenido del 0.01%. Finalmente, un catalizador de metanación (35%Ni/SiO₂) convierte el CO y el CO₂ remanentes a CH₄ a 315 °C (Reacción 1-1) obteniendo un gas con una composición final de 98.2%H₂ y 1.8%CH₄. Para aumentar aún más la concentración de H₂ se utilizan procesos de PSA ("Pressure Swing Adsorption"). En estos procesos se utilizan tamices moleculares de alta superficie para separar el H₂ del metano. En la Figura 1-10 se muestra un diagrama completo para la producción de gas de síntesis por reformado.

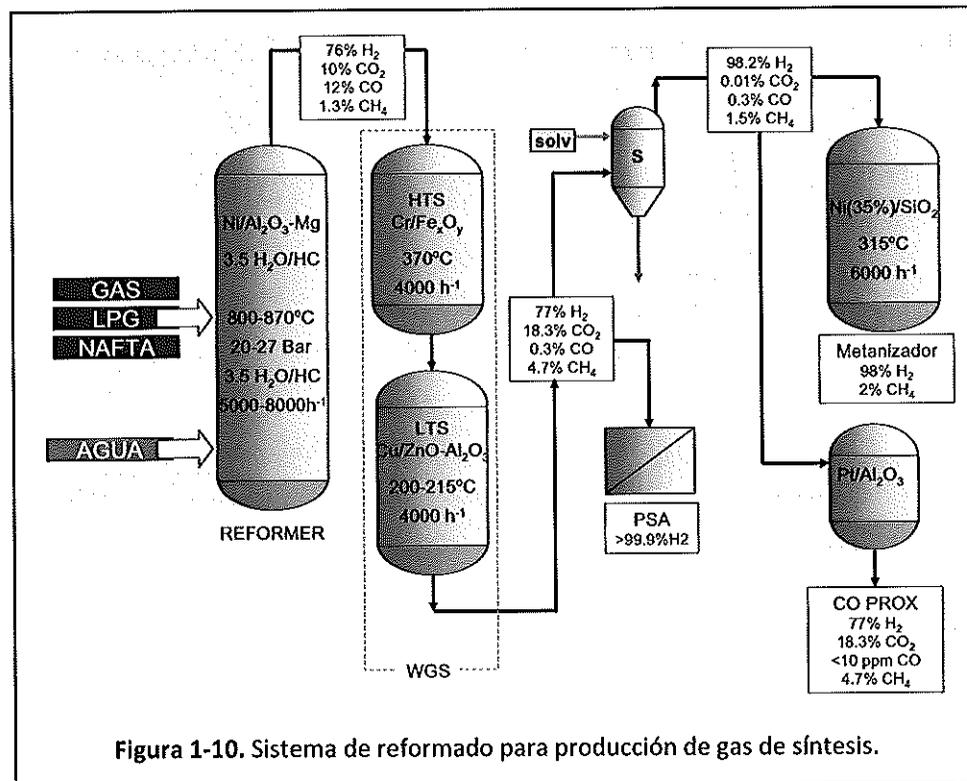
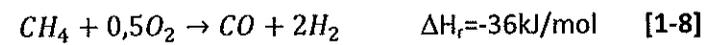


Figura 1-10. Sistema de reformado para producción de gas de síntesis.

1.1.4.6. POX de Gas Natural.

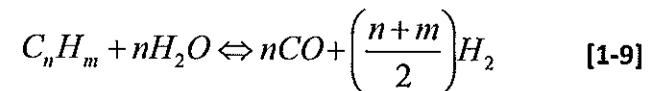
El gas natural puede ser utilizado para la producción de gas de síntesis por oxidación parcial del metano (reacción 1-8):



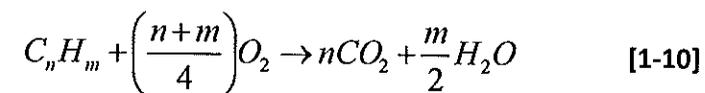
Hay dos procesos para la producción de gas de síntesis por oxidación parcial no catalítica de hidrocarburos. Los dos procesos se llevan a cabo por quemado del hidrocarburo con

oxígeno o con una mezcla rica en oxígeno para producir, posteriormente, una mezcla con una composición típica de 46% H_2 , 46% CO , 6% CO_2 , 1% CH_4 y 1%($Ar+N_2$)⁴⁸. La ventaja de estos procesos es que pueden operar con cualquier alimentación formada por: 1) hidrocarburos que puedan ser comprimidos o bombeados, 2) gas natural, 3) aceite residual o asfaltos, estos deben tener la viscosidad lo suficientemente baja para ser atomizados y pueden tener cualquier cantidad de azufre. La principal desventaja es la necesidad de requerir oxígeno puro para alimentar al gasificador.

El proceso que se presenta en la Ecuación 1-9, se lleva a cabo entre 3 y 8 MPa y se divide en tres etapas: 1) calentamiento-craqueo, 2) reacción y 3) humedecido. En la etapa de calentamiento, se mezcla la materia prima con una mezcla de oxígeno-vapor, en esta etapa pueden ocurrir algunas reacciones de craqueo que forman carbón, metano y radicales de hidrocarburos.



En la etapa de reacción, los hidrocarburos reaccionan con oxígeno (Reacción 1-10) donde se consume todo el oxígeno disponible.



Los hidrocarburos que permanecen sin oxidar, reaccionan endotérmicamente con vapor y con los productos de combustión de la reacción primaria (reformado con vapor de agua – Reacción 1-9).

Una parte del carbón desaparece por reacciones con el CO_2 y vapor de agua (0.02% para el gas natural). La composición final a la salida del reactor se corresponderá con aquella que establece el equilibrio de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) (Reacción 1-7). Los compuestos de azufre forman H_2S y pequeñas cantidades de COS. El gas de síntesis así producido es tratado para eliminar el azufre que contiene.

1.1.5. Operaciones de purificación del gas natural.

El gas natural es sometido a diferentes procesos de purificación después de su extracción en el pozo. El H_2O , CO_2 , H_2 , N_2 , gases ácidos (CO_2 y H_2S) e hidrocarburos condensables (C_3^+) son los principales compuestos a eliminar en las etapas primarias de purificación. Los procesos de tratamiento también incluyen aquellas tecnologías dedicadas a la producción de Gas Natural Licuado (LNG) y Gas Licuado del Petróleo (LPG).

Los principales usos del gas natural son como combustible y materia prima petroquímica; por esto, las principales operaciones implicadas en su procesamiento son:

- **Purificación:** eliminación de aquellos compuestos que limitan el uso del gas natural como combustible residencial o industrial. Estos compuestos son: N_2 , H_2O o gases ácidos, entre otros.
- **Separación:** extracción de aquellos compuestos que poseen un mayor valor petroquímico (ejemplo: propano, etano, helio).
- **Licuefacción:** aumento de la densidad del gas natural para mejorar su almacenamiento o transporte.

1.1.5.1. Productos derivados del Gas Natural

Aunque el principal objetivo del procesamiento del gas natural es la producción de mezclas de combustibles para su uso industrial o doméstico, hay diferentes productos que son extraídos del gas y vendidos de forma independiente. Los principales productos derivados del gas natural son:

- a. **Metano.** Usado como combustible, principal componente del gas natural y materia prima para la fabricación de amoníaco y metanol.
- b. **Etano.** Combustible mezclado con el gas natural y principal materia prima para la producción de etileno (polietileno).
- c. **Propano.** 45% proveniente del gas natural. Se usa en la industria petroquímica (47%), como combustible residencial (39%), uso agrícola (8%), industrial (4%) y transporte (2%).
- d. **Mezcla Etano-Propano.** Es usada como combustible en camiones y el remanente se usa en la industria petroquímica.
- e. **Isobutano.** El 42% proviene del gas natural, también es producido en las plantas de isomerización de butano. Se usa en la producción de MTBE y en la producción de óxido de propileno.
- f. **n-Butano.** Se usa en la producción de gasolina (por isomerización) y en propelentes de aerosoles (mezcla de butano y propano).
- g. **Líquidos del Gas Natural.** GNL incluye todos los hidrocarburos licuados.
- h. **Gasolina Natural.** Esta constituida de C₅ y más pesados, se usa como mezcla en la fabricación de gasolina y en la isomerización de C₅-C₆ y producción de etileno.

-
- i. **Azufre.** La mayor parte del azufre utilizado en procesos químicos proviene del gas natural y se usa en la vulcanización del caucho, la producción de ácido sulfúrico y pólvora negra, entre otros.

1.1.5.2. Deshidratación.

Deshidratar el gas natural significa eliminar el vapor de agua que le acompaña. Es necesario eliminarla ya que puede condensar a bajas temperaturas y altas presiones estropeando equipos; puede formar hidratos que obstruyen las tuberías, disminuye la capacidad calorífica del gas natural y si se mezcla de CO₂ y/o H₂S llega a ser corrosiva.

Para la eliminación del agua se usan entre otros procesos: adsorción, absorción y operaciones con membranas. El gas natural deja el pozo generalmente saturado con vapor de agua. El principal tratamiento para eliminarla es mediante su absorción con glicoles (dietilenglicol y trietilenglicol) en un equipo de absorción (generalmente una torre). Los glicoles utilizados son regenerados por una combinación de procesos que incluyen etapas de calentamiento y compresión-descompresión. Cuando la cantidad de agua que contiene el gas natural es elevada suele utilizarse como absorbentes sistemas con alúmina y tamices moleculares.

Otros procesos utilizan agentes desecantes (como CaCl₂) que rebajan el contenido de H₂O a pocas ppm²², mientras que en un sistema combinado de adsorción-absorción el gas producido puede llegar a un contenido de agua menor de 0,1 ppm.

1.1.5.2. Eliminación de productos condensables

El etano, propano, butanos y la fracción de gasolina natural son procesados para ser eliminados del gas natural, es lo que se denomina corriente de líquidos del gas natural (LNG). El principal método utilizado en su eliminación es de tipo criogénico. En estos procesos, los hidrocarburos son condensados, usando como refrigerante una mezcla de hidrocarburos (C_1-C_5) y N_2 . Otros métodos incluyen⁴⁹:

- Absorción con aceites utilizando columnas empacadas o de platos.
- Adsorción con lechos empacados utilizando sílica gel o carbón activado.
- Procesos de separación con membranas basadas en polímeros vítreos con gran selectividad difusional.

1.1.5.3. Nitrógeno.

El nitrógeno presente en el gas natural es eliminado utilizando principalmente tres métodos: destilación criogénica, adsorción y separación con membranas. Estos procesos son económicamente factibles únicamente cuando se procesan grandes cantidades de gas natural.

Para procesos que trabajan con cantidades de gas natural pequeñas, se pueden usar métodos de membranas y PSA (Pressure Swing Adsorption).

Los adsorbentes más utilizados permiten la separación de las moléculas de nitrógeno y metano por la diferencia entre sus diámetros moleculares (3.6 y 3.8 Å, respectivamente).

Para ello se suelen utilizar: CMS (tamiz molecular basado en carbón), tamices moleculares 3A y 4A (3.2 y 4.2 Å, respectivamente) o silicatos de Ti (3.7 Å)²².

1.1.5.4. Gases ácidos (H₂S y CO₂).

Anteriormente se ha definido el gas natural como amargo o dulce en función de su contenido en gases ácidos. Aparte de los problemas de corrosión y toxicidad que se derivan de su presencia, se hace necesaria su eliminación para evitar una disminución del poder calorífico del gas natural. El H₂S debe ser eliminado hasta niveles menores de 4 ppm, el CO₂ por debajo de 3% (y a nivel de ppm en caso de ser licuado⁶) y el poder calorífico del gas natural final no debe ser inferior a 950 BTU/scf⁶.

Son dos los procesos que fundamentalmente se utilizan para la eliminación de los gases ácidos presente en el gas natural: adsorción y absorción. La adsorción se lleva a cabo poniendo en contacto el gas natural con la superficie de un sólido (carbón, óxidos metálicos) que es afín a los gases ácidos que contienen, mientras que en la absorción, el gas ácido es eliminado por su solubilidad en un líquido (soluciones caústicas, de aminas, carbonatos y aceites no volátiles). Una descripción más detallada de estos procesos será realizada más adelante.

1.1.5.5. Oxígeno.

El oxígeno es el único compuesto que no está naturalmente en el gas natural, sino que es fruto de una contaminación a través de fugas en las líneas que trabajan por debajo de la presión atmosférica. El contenido de oxígeno máximo que puede tener el gas natural es de

0.1%_v; sin embargo, puede causar problemas en concentraciones tan bajas como 50 ppm_v.

De entre estos problemas cabe destacar:

- Aumento de la corrosión.
- Reacción con aminas para formación de sales.
- Reacción con glicoles.
- A altas temperaturas reacciona con hidrocarburos para formar agua.

Cuando se encuentra en bajas concentraciones se puede eliminar utilizando adsorbentes no regenerables. A mayores concentraciones se puede eliminar con catalizadores para formar agua; sin embargo, los compuestos de azufre envenenan severamente estos catalizadores desactivándolos.

Otros procesos de eliminación de oxígeno incluyen la combustión controlada de parte de los hidrocarburos para producir CO₂ o el uso de procesos de separación con membranas similares a las utilizadas en la eliminación del nitrógeno.

1.1.5.6. Trazas de compuestos de azufre.

Los procesos de eliminación de gases ácidos por absorción tienen un límite en la cantidad de compuestos de azufre que pueden eliminar. El objetivo de los procesos de eliminación de gases ácidos es, por tanto, producir un gas natural “dulce” con una concentración no mayor de 4 ppm de H₂S y 1000 ppm de CO₂.

Cuando se pretende conseguir una desulfuración más profunda, solamente son efectivos los procesos denominados “scavengers” o secuestrantes. Estos procesos generalmente se

basan en la capacidad de algunos materiales sólidos para adsorber selectiva e irreversiblemente los compuestos de azufre en un lecho empacado. Una explicación más detallada de cómo operan estos adsorbentes se realiza en la siguiente sección.

1.2. Procesos de desulfuración del gas natural.

Las tecnologías actualmente disponibles para la desulfuración se pueden clasificar siguiendo varios criterios: 1) de acuerdo con la transformación que sufren los compuestos sulfurados durante el proceso, 2) de acuerdo con el papel del hidrógeno durante la reacción y 3) de acuerdo con la naturaleza del proceso utilizado (químico y/o físico)⁵⁰.

Actualmente existen más de 40 procesos patentados por diferentes compañías para la desulfuración del gas natural. Diferentes publicaciones especializadas resumen la aplicación y el fundamento de estos procesos. Las diferentes técnicas utilizadas para la purificación incluyen: procesos de absorción, adsorción, separación por membranas, procesos criogénicos, y biotecnológicos⁵¹.

En la práctica, los compuestos de azufre en el gas natural son eliminados utilizando procesos de absorción con aminas y metanol, produciendo un gas con calidad petroquímica y listo para su distribución en sistemas urbanos (que permiten hasta 33 ppm H₂S y 50 ppm COS). La eliminación a niveles más bajos incluye sistemas de adsorción, procesos catalíticos de oxidación de mercaptanos y H₂S a disulfuros y azufre elemental, combustión de compuestos de azufre con oxígeno estequiométrico y oxidación de sulfuros con bacterias. Los niveles de azufre que se logran con la combinación de estos procesos pueden llegar a 0.1 ppm de H₂S, 1-2 ppm de COS, 2-5 ppm de R-SH.

Para aplicaciones específicas, donde se requieren niveles mucho más bajos de azufre, las técnicas que se aplican se basan en la transformación catalítica de los compuestos de azufre y su posterior eliminación. Entre otros, se incluyen procesos convencionales de hidrodesulfuración (HDS)^{52,53}, procesos en los que los compuestos de azufre son separados/transformados, incluyendo destilación catalítica, alquilación, extracción^{54,55}, oxidación^{56,57}, precipitación, adsorción^{58,59,60}, adsorción reactiva⁶¹ y biotransformación^{62,63,64}.

El desarrollo de nuevos procesos para llegar a niveles de alta desulfuración está enfocado principalmente a⁶⁵: 1) adsorción y eliminación del átomo de azufre para la formación de sulfuros metálicos a elevadas temperaturas en presencia de hidrógeno (Hidrodesulfuración) o 2) adsorción selectiva de compuestos de azufre en condiciones de trabajo poco severas y ausencia de hidrógeno⁶⁶. En la Figura 1-11 se muestra el rango de aplicación de los diferentes procesos de desulfuración que se están utilizando hasta el momento de acuerdo con la calidad del gas natural deseado.

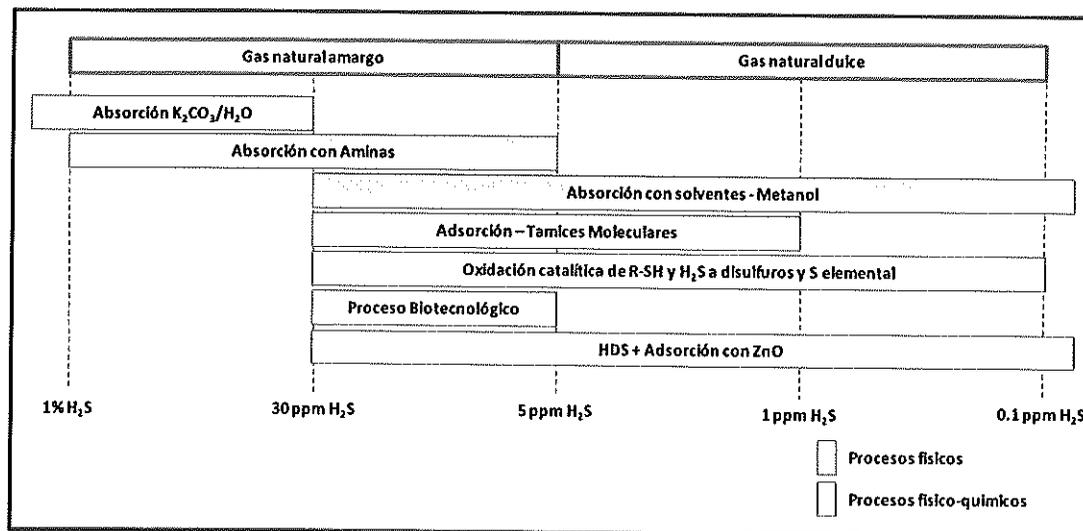


Figura 1-11. Rango de aplicación de los procesos de desulfuración del gas natural.

1.2.1. Procesos de absorción.

El principal proceso de eliminación de gases ácidos del gas natural (CO₂ y H₂S, principalmente) es la absorción utilizando bases en equipos que funcionan a contracorriente con el gas a tratar. En una etapa adicional, el absorbente es regenerado y recirculado al equipo de absorción. La mayoría de los procesos de absorción no son capaces de retener el COS, por lo que se hace necesario contar con una planta previa de hidrogenación para convertir el COS en H₂S⁶⁷.

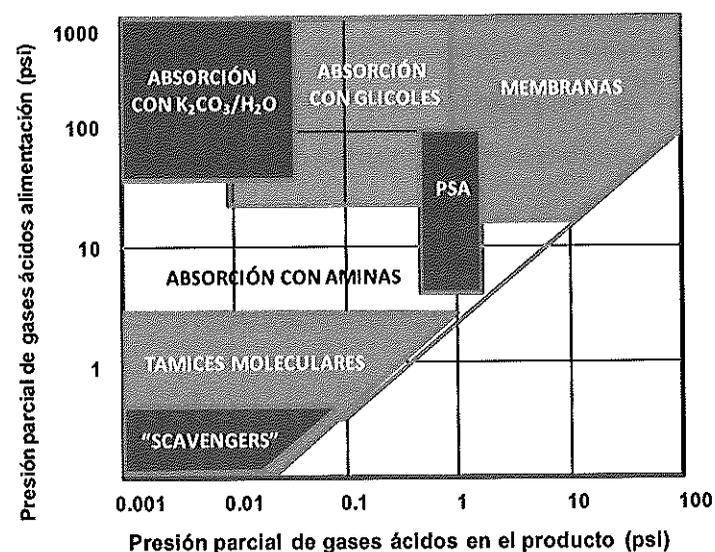
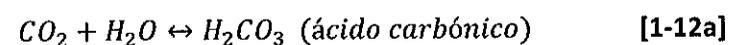
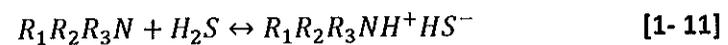
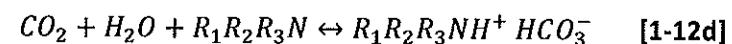
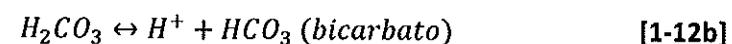


Figura 1-12. Procesos de tratamiento de gases ácidos. Fuente UOP Gas treating, Ref. 67.

Las aminas son bases y su reactividad en fase acuosa con el H₂S y el CO₂ se muestra en las reacciones 1-11 y 1-12 (a-d):





Para lograr mayores niveles de desulfuración, las tecnologías más interesantes que se han desarrollado desde el punto de vista industrial son:

Rectisol⁶⁸: proceso basado en absorción del gas natural con solventes orgánicos (aminas/metanol) que a bajas temperaturas produce niveles tan bajos como 100 ppb de H₂S. El problema de este proceso está en que no resulta efectivo cuando existen otras formas de azufre distintas al H₂S, como COS y R-SH, por la baja afinidad de estos compuestos con los solventes utilizados.

Mercox⁶⁹: proceso de amplia aplicación en la eliminación de mercaptanos de diferentes corrientes petroquímicas; se trata de un proceso catalítico que oxida preferentemente los mercaptanos a disulfuros mediante el uso de un catalizador patentado, luego con una extracción gas-líquido en contracorriente y una posterior decantación se eliminan los mercaptanos a los niveles permisibles en las corrientes de gas (~5 ppm).

Flexsorb⁷⁰: es un proceso patentado por Exxon que utiliza carbonato de potasio en caliente como absorbente. En general hacen uso de aminas alifáticas o cicloalifáticas. Además del grupo amino y alquilo, el absorbente debe contener un grupo hidrofílico para asegurar su solubilidad en agua y baja volatilidad. Como ejemplo están: 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) y 1,5-p-metanodiamina (MDA).

1.2.2. Procesos de adsorción.

La adsorción es uno de los mecanismos de separación más utilizados en la purificación del gas natural. Se pueden dividir en varias categorías⁷¹:

- Quimisorción (irreversible – sin regeneración). Dos ejemplos serían la eliminación de Hg con carbón activado y eliminación de trazas de H₂S utilizando ZnO.
- Fisisorción (reversible). Eliminación de vapor de agua o hidrocarburos utilizando sílica gel, la regeneración se realiza con tratamientos térmicos.
- Discriminación por tamaño (las moléculas del contaminante caben en los poros del adsorbente). El N₂ y el CO₂ se eliminan con tamices moleculares y la regeneración se hace con tratamientos térmicos o con ciclos de presión.

La adsorción consiste en la concentración de uno o varios componentes de una mezcla líquida o gaseosa en la superficie o el volumen de un sólido por medio de fuerzas de atracción intermoleculares. Los procesos de adsorción para la purificación del gas natural utilizan las propiedades del Fe y el Zn para la formación de sulfuros con los componentes del gas natural, así como diferentes metales de transición y moléculas alcalinas soportadas en sólidos porosos. Desde el punto de vista de su composición química, los adsorbentes pueden ser: inorgánicos, carbonáceos y mixtos.

Carbón Activado.

Los carbones activados modificados con metales de transición y compuestos⁷² (NaOCl, NaClO₂, KMnO₄, Na₂O₂, etc) pueden ser usados para la purificación del gas natural, pero su capacidad y selectividad en la eliminación de los diferentes compuestos de azufre es

limitada. Del mismo modo presentan problemas para su regeneración. A continuación se muestran algunos ejemplos de carbones modificados que son aplicados en la desulfuración del gas natural:

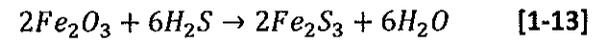
- Sin promotores: Süd-chemie C8-1¹⁷.
- CuO: C8-7-1: Süd-chemie C8-7-1¹⁷, Sulfusorb Calgon⁷³
- FeO_x: Calgon Activated Carbon CJ6⁷³, Sulfatreat⁷⁴
- Urea: Centaur Calgon⁷⁵.
- NaOH^{76,77}

Sílicas y Alúminas.

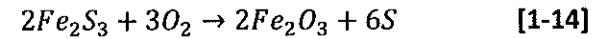
La Sílica Gel y la Alúmina son adsorbentes ampliamente utilizados en la práctica industrial. Diversos elementos y compuestos se pueden utilizar como promotores en el desarrollo de adsorbentes basados en sílicas y alúminas^{78,79}, como el Ti⁷², Fe⁸⁰, Zn, Mn y metales alcalinos⁸¹ y alcalino térreos. De la misma manera, los aluminosilicatos naturales con estos elementos también presentan buenas propiedades adsorbentes para los compuestos de azufre del gas natural⁸².

Esponja de Hierro.

Una forma hidratada de FeO_x soportado en virutas de madera es la utilizada en el proceso de esponja de Fe y ha sido usado por muchos años para la eliminación de trazas de H₂S, cuando la baja concentración de H₂S hace impracticable la utilización de absorbentes. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas por debajo de los 43°C y requiere la presencia de agua levemente alcalina (pH de entre 8-10) para llevar a cabo la reacción 1-13.

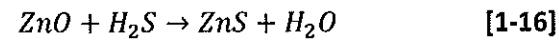


El adsorbente puede ser regenerado con aire de acuerdo con las reacciones 14 y 15.



ZnO.

Los procesos de purificación profunda basados en óxido de cinc han surgido como alternativas para la purificación de gas natural, especialmente a altas temperaturas^{83, 84, 85, 86, 87}. La adsorción de H₂S es de carácter químico y consiste en la reacción de formación del sulfuro de tal y como se muestra en la reacción 1-16:



Algunas veces, el ZnO es depositado en un determinado soporte (tipo Al₂O₃) con el fin de incrementar el área de contacto. Los adsorbentes basados en ZnO se caracterizan por tener baja capacidad de regeneración, lo cual puede ser mejorado con la adición de Fe con el fin de formar ZnFe₂O₄⁷² que no volatiliza a altas temperaturas.

El proceso Z-Sorb de Conoco Phillips ha sido concebido basándose en un adsorbente regenerable para reducir el azufre en diferentes corrientes de combustibles^{88 89}. Se basa en un material adsorbente (ZnO) en el que de manera opcional, se soporta un metal activo en la hidrogenólisis (probablemente Ni) que funciona en un proceso con lecho fluidizado y con ciclo continuo de regeneración (calcinación+reducción). Este proceso tiene la capacidad de

convertir los compuestos de azufre en H₂S y de retener por adsorción el H₂S formado logrando, por tanto, la eliminación completa de los compuestos de azufre presentes en la corriente a tratar.

1.2.3. Desulfuración catalítica.

Algunos adsorbentes son combinados con materiales que tienen actividad catalítica. Por esta razón es difícil establecer una frontera entre la actividad catalítica y la adsorción propiamente dicha. Un ejemplo es el proceso Z-Sorb, mencionado en el apartado anterior. Este proceso se basa en ZnO al cual se le incluyó una función catalítica mediante la incorporación de Ni.

Algunos procesos industriales combinan la desulfuración catalítica como la hidrodesulfuración⁹⁰ (para lograr la transformación de los compuestos de azufre a H₂S) con unidades de adsorción (para eliminar el H₂S formado).

El proceso de gasificación A-ATG desarrollado por Osaka Gas Co⁹¹ incluye una etapa de desulfuración profunda antes de entrar al reactor de reformado. El sistema de desulfuración incluye un reactor de HDS seguido por dos lechos paralelos de adsorbente basado en ZnO que elimina las trazas de compuestos de azufre a niveles de 2 ppb⁹².

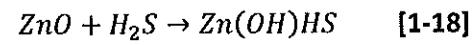
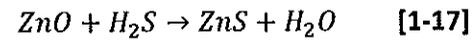
Otros procesos que también descritos en bibliografía incluyen la oxidación parcial de los compuestos de azufre seguido de una etapa de eliminación de los compuestos oxidados mediante su adsorción, así se han llegado a obtener corrientes con contenidos muy bajos en azufre (10 ppbv)⁹³.

1.2.4. Otros procesos.

Lodos.

Los procesos de lodos son una alternativa a la esponja de Hierro. En este proceso se utilizan lodos de óxido férrico para llevar a cabo la absorción del H₂S por medio de la reacción 1-13.

Otra alternativa de lodos férricos es la utilización de lodos de cinc en equipos con burbujeo y agitación que permite la suspensión de las partículas de ZnO⁷⁰ y un buen contacto con los compuestos de azufre. Las principales reacción que tienen lugar son:

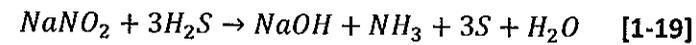


El mercáptido de Zn producido en la reacción 1-18 contribuye a la formación de espumas y puede formar lodos más pesados en el reactor⁹⁴; sin embargo, suelen producirse en proporciones mínimas.

El proceso comercial Chemsweet⁴⁹, utiliza acetato de cinc, dispersantes y antiespumantes para estabilizar el proceso. El acetato de cinc se disuelve hasta el equilibrio para producir iones de Zn que reaccionan con el H₂S para producir sulfuro de Zn y ácido acético; la adición de ácido acético favorece que más Zn se disocie, controlando de esta forma la concentración de iones de Zn en la solución.

NaNO₂.

Otro ejemplo de procesos utilizando lodos es el denominado proceso "Sulfa-Check™", el cual elimina selectivamente mercaptanos y H₂S de corrientes con altas concentraciones de CO₂ utilizando nitrito de sodio (NaNO₂). La reacción con H₂S forma azufre elemental, amoníaco y soda cáustica (reacción 1-19).

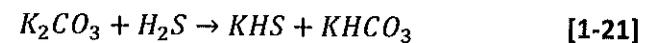
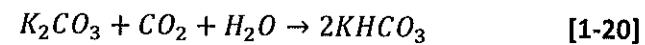


Metanol.

El proceso IFPEXOL-2⁷⁰, utiliza metanol como solvente para la eliminación simultánea de vapores de hidrocarburos, gases ácidos y agua. El sistema de funcionamiento es similar a los sistemas de absorción por aminas pero con la necesidad de trabajar a menores temperaturas para evitar la pérdida del metanol por evaporación.

Agua/Carbonatos.

El lavado con agua o con carbonatos es un proceso desarrollado para eliminar gases ácidos del gas natural. Utiliza la propiedad de que la solubilidad del CO₂ en los carbonatos aumenta con la temperatura.



Un proceso análogo se lleva a cabo utilizando fosfato de potasio, es el proceso conocido como desulfuración con fosfatos; en este proceso, el gas natural es tratado con una solución de trifosfato de potasio en una columna de absorción.

1.3. Química de la desulfuración.

Los principales compuestos de azufre presentes en el gas natural son: sulfuro de carbonilo (COS), mercaptanos (R-SH) de bajo peso molecular, sulfuros orgánicos (dimetilsulfuro DMS), tiofeno y H₂S. La concentración de estos compuestos varía en un rango considerable y a menudo depende del historial de procesamiento del gas, ya que existen múltiples interacciones entre ellos y son muy sensibles a los cambios de las condiciones de procesamiento (presión, temperatura, presencia de metales, H₂O, etc.). Es importante entender la química fundamental y las posibles interacciones entre ellos y con sistemas catalíticos con el fin de abordar el diseño de un sistema de purificación del gas natural eficiente.

Los compuestos sulfurados presentes en el gas natural suponen un gran problema para el buen funcionamiento de ciertos procesos industriales, son fuente de corrosión y tienen efectos negativos sobre el buen funcionamiento de algunos procesos catalíticos (convertidores catalíticos, catalizadores de reformado, etc.). Por otro lado, el H₂S, CS₂, DMS y COS están implicados en la formación del SO_x atmosférico y la contaminación que se deriva de ellos⁹⁵.

1.3.1. Química de los compuestos de azufre presentes en el gas natural.

Los compuestos de azufre, su cantidad y estabilidad están relacionados con el origen del gas natural así como con las condiciones de procesamiento. La cantidad de azufre en el gas natural puede variar en el intervalo de 0.04 a 8%⁹⁶.

En la Figura 1-13 se muestra la evolución de los componentes sulfurados presentes en el gas natural. El azufre y los compuestos de azufre reaccionan con H₂ a elevada presión (35-150 Bar) y temperatura (>500°C) para formar H₂S⁹⁷.

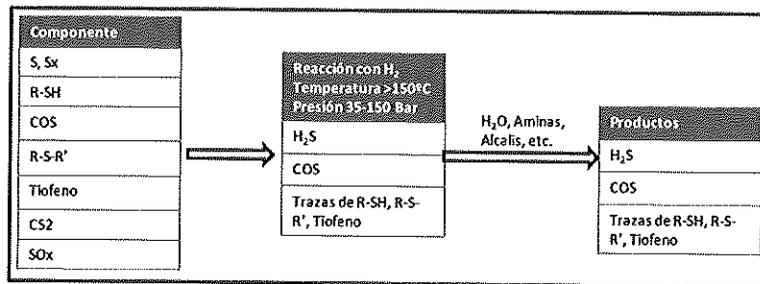
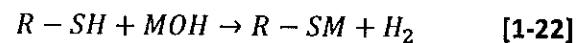


Figura 1-13. Evolución de los compuestos de azufre en el procesamiento del gas natural.

Una vez ocurren estas transformaciones, un tratamiento posterior de lavado con vapor, álcalis o alcanolaminas elimina la mayor parte del azufre que ha sido convertida en H₂S, dejando solamente trazas de H₂S, COS, DMS y tiofeno en la corriente de gas natural. El lavado de mercaptanos con soluciones caústicas dan lugar a la formación de mercáptidos, según la reacción 1-22:



En soluciones acuosas, el COS es hidrolizado a H₂S:



El H₂S puro anhidro gas o líquido no tiene propiedades ácidas, sin embargo, las soluciones acuosas son débilmente ácidas. Su reacción con carbonato de sodio produce hidrosulfuro de sodio y bicarbonato de sodio (Reacción 1-24), una reacción reversible con la temperatura.



Como se vio en apartados anteriores, la reacción con álcalis es también utilizada para la eliminación del CO₂ presente; sin embargo, son reacciones competitivas donde el hidrosulfuro de sodio se descompone por la presencia de CO₂.

Los procesos de absorción con aminas o álcalis no eliminan el COS, ni las trazas de compuestos resistentes a los tratamientos convencionales; por otro lado, los sistemas de absorción están limitados al equilibrio y las condiciones de procesamiento del gas. Los sistemas de desulfuración son además dependientes de otros factores como alto contenido de agua en el gas natural, vapores de hidrocarburos condensables, material particulado y agentes que favorecen la coalescencia de partículas.

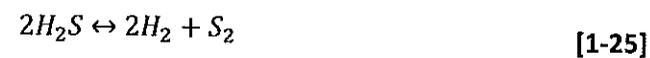
H₂S (Sulfuro de hidrógeno).

El sulfuro de hidrógeno (H₂S) es un gas incoloro, tóxico e inflamable que resulta de la descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno. Está presente en los gases de volcanes, fumarolas submarinas y cuerpos de agua estancados. Se produce durante la reducción bacteriana de sulfatos y de proteínas. Es muy soluble en alcanolaminas, por lo

que suelen utilizarse para el lavado de gases ácidos. La disolución del H₂S en aminas genera una sal que generalmente se descompone con calor.

El H₂S que se recupera en estas etapas de absorción es transformado a azufre elemental mediante el proceso de Claus⁷⁰. El gas producido está formado principalmente por H₂S, SO₂, CS₂, S(g) y S(v); en algunas etapas catalíticas o redox se descomponen estos compuestos para aumentar el rendimiento a H₂S, hasta lograr la recuperación de un 99.9% del azufre original. Si no es eliminado en etapas tempranas del procesamiento, el H₂S sufre una serie de reacciones (Tabla 1-3) que lo transforman en azufre elemental formado el denominado "polvo negro"¹⁴. También se pueden dar reacciones de descomposición de sulfuros orgánicos en presencia de Fe. En la Tabla 1-4 se muestran las interacciones de los compuestos de azufre con Fe que darán lugar a la formación de FeS.

Aunque es un compuesto termodinámicamente estable, el H₂S puede ser disociado a altas temperaturas. La descomposición tiene lugar a 850°C en un sistema no catalizado, sin embargo, entre 450-850°C en presencia de molibdato de cobalto o sulfuro de platino, soportados en sílica, puede disociarse más del 3% del H₂S, de acuerdo con la siguiente reacción⁹⁸:



Diferentes agentes oxidantes pueden ser utilizados para la oxidación del H₂S. En presencia de O₂ o H₂O₂, llama y/o un agente catalítico, el H₂S puede ser oxidado a SO_x o azufre elemental (reacción del proceso Claus)⁹⁹, reacciones (1-26) y (1-27).





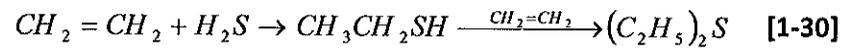
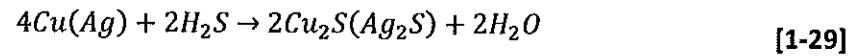
Tabla 1-3. Reacciones de la transformación del H₂S en azufre elemental. Referencia 7.

Reacción	Log ₁₀ K ₀
$H_2S + Fe \rightarrow FeS + H_2O$	12.034
$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$	15.816
$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$	68.410
$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightarrow 2FeS + 3H_2S + S_s$	12.598
$FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$	4.374
$Fe_3O_4 + 4H_2S \rightarrow 3FeS + 4H_2O + S_s$	18.184
$Fe(OH)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2H_2O$	5.935
$COS + H_2S \rightarrow H_2O + CS_2$	6.790

Tabla 1-4. Reacciones de descomposición de sulfuros orgánicos en presencia de Fe.

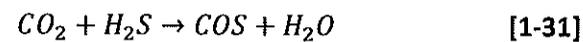
Reacción	Log ₁₀ K ₀
$C_4H_{10}S + Fe \rightarrow nC_4H_{10} + FeS$	20.976
$C_4H_8S + Fe \rightarrow nC_4H_8 + FeS$	36.518
$C_2H_6S + Fe \rightarrow C_2H_6 + FeS$	22.502

El H₂S también puede reaccionar con óxidos (reacción 1-28), metales (reacción 1-29) y olefinas (reacción 1-30).

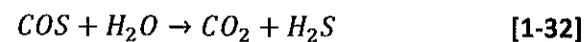


COS (Sulfuro de Carbonilo).

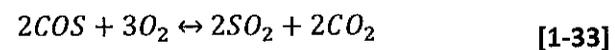
El gas natural, después de su extracción es saturado con agua y el COS presente se hidroliza a sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, en etapas posteriores del procesamiento, la reacción puede darse de forma inversa por la interacción del CO₂ con elevadas concentraciones de H₂S (Reacción 1-31)¹⁰⁰.



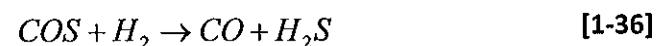
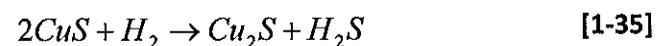
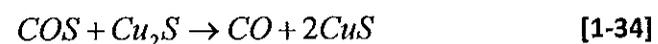
La hidrólisis del COS (Reacción 1-32) es una reacción de importancia a nivel industrial, puede ser catalizada por alúmina y en presencia de catalizadores básicos (hidrólisis ácida/alcalina). La hidrólisis a bajas temperaturas (10-80°C) de COS hace uso de sales alcalinas soportadas sobre alúmina. Se han propuesto diferentes rutas para la hidrólisis con distintos rendimientos. El uso de NaOH, KOH, metales pesados, aluminato de sodio, bauxita y diferentes soportes logran diferentes conversiones de COS (85-100%) en el tratamiento de de corrientes de LPG y corrientes gaseosas de reformado o craqueo¹⁰¹.



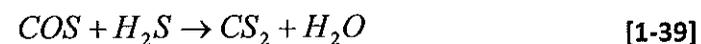
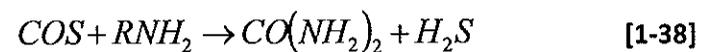
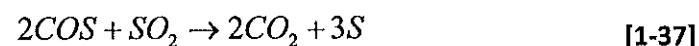
El COS es altamente inflamable y una de las rutas más utilizadas en su eliminación selectiva en presencia de N₂ y CO₂ es por su oxidación con un catalizador de Ni soportado sobre carbón activo a temperatura supercrítica y a 100-200 atm.



Con la eliminación continua del H₂S producido en procesos de reducción, es posible bajar el contenido de COS de 1000 a 0,04 ppm (Reacciones 1-34 a 1-36).



El COS puede reaccionar con SO₂ para formar azufre elemental (reacción 1-37), con amoníaco y aminas para dar urea (reacción 1-38) y H₂S (en anhidro y alta temperatura) y con H₂S para dar disulfuro de carbono (350-700°C) (reacción 1-39).



El hidrotratamiento de COS como alternativa a su desulfuración (por generación y adsorción de H₂S) es particularmente problemático dadas las limitaciones termodinámicas de la reacción¹⁰².



Comercialmente, el COS se elimina por adsorción o por hidrólisis catalítica a temperaturas cercanas a los 200°C, seguido por la adsorción del H₂S formado utilizando ZnO. En contraposición al H₂S el COS es menos polar y menos ácido, por lo que es más difícil de eliminar con adsorbentes convencionales.

Mercaptanos (Tioles).

Los mercaptanos R-SH reaccionan con la mayoría de metales de transición, produciendo intermedios tiolatos por disociación del enlace S-H¹⁰³.

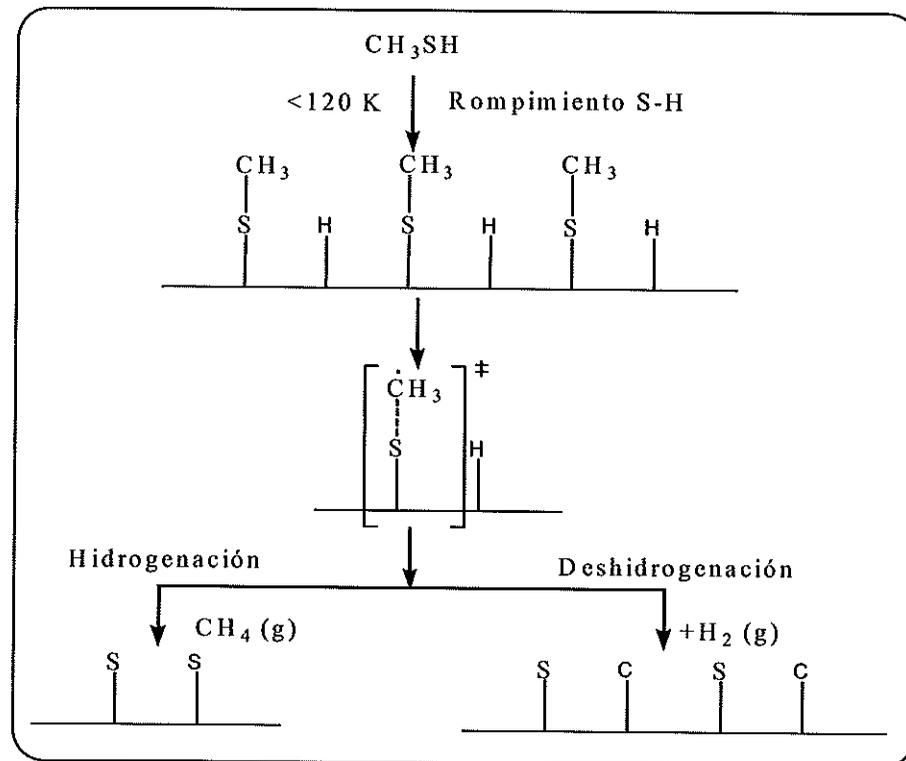


Figura 1-14. Mecanismo de disociación de compuestos tipo tiol. Ref. 105.

El enlace C-S del intermedio metil tiolato se rompe para dar metano y H₂, así como carbón y azufre superficiales (Figura 1-14. Mecanismo de disociación de compuestos tipo tiol. Ref. 105). La temperatura para lograr la ruptura C-S no depende de la naturaleza de la superficie metálica, la reacción ocurre alrededor de 25°C en la mayoría de los casos. Para diferentes alquil-tioles, el mecanismo de reacción mostrado es similar y la facilidad de hidrógenólisis del intermedio tiolato está relacionada proporcionalmente con la fortaleza del enlace C-S en la molécula original.

DMS (Dimetil sulfuro).

La principal reacción del DMS en los procesos de desulfuración consiste en su disociación heterolítica sobre superficies metálicas o adsorbentes¹⁰⁴. Diferentes materiales son utilizados como adsorbentes para la eliminación del DMS, pero la mayoría de ellos se basan en la disociación heterolítica que sufren los tioles (con la liberación de CH₄) sobre superficies metálicas y de óxidos (ZnO). El CuO es un promotor de esta ruptura, por lo que suele ser el aditivo más utilizado. Generalmente suele utilizarse la adsorción como principal mecanismo para su eliminación. Entre otros suele utilizarse:

- Adsorción sobre zeolitas modificadas con Ag (formación de Ag₂S)^{105 106}.
- Adsorción a temperatura ambiente con ZnO modificado (Cu/ZnO/Al₂O₃)¹⁰⁷.
- Adsorción a 250°C utilizando ZnO¹⁰⁸ modificado con CuO y Al₂O₃.
- Adsorción sobre materiales meso y microporosos¹⁰⁹ (SBA-15, MCM-41, Y).
- Cu/ZnO/SiO₂.
- ZnO /CuO/Fe₂O₃/CoO¹¹⁰.
- Carbón activado (Cu+Zn)¹¹¹.

Tiofeno.

Es considerado un compuesto de tipo aromático aunque en menor medida que el benceno. El par de electrones libres del azufre están deslocalizados en el orbital π . Presenta propiedades diferentes a las de compuestos de azufre similares como tioéteres cíclicos y lineales. El azufre del anillo tiofénico es altamente resistente a la alquilación y oxidación. Generalmente es agregado como odorizante al gas natural (12 ppm).

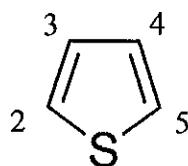


Figura 1-15. Molécula de tiofeno.

Aunque el átomo de azufre es relativamente estable, los carbonos adyacentes (posiciones 2 y 5 de la Figura 1-15) son susceptibles de ser atacados electrofílicamente. La reacción con halógenos produce 2 y 2,5 halotiofenos, así como perhalogenos C_4X_4S . La halogenación de tiofeno es más fácil que la del benceno y puede sufrir halometilación y haloetilación. Puede ser alquilado en la posición 2 con alquilhaluros, alcoholes y olefinas utilizando catalizadores débiles de FT como el $ZnCl_2$ y $SnCl_4$.

La ruptura del anillo a butano y butenos 1,4 se puede llevar a cabo bajo severas condiciones de hidrotratamiento. Esta reacción será explicada más a fondo en apartados posteriores. La hidrogenación de las insaturaciones del anillo tiofénico también puede llevarse a cabo utilizando sodio en alcohol o amoníaco, así como con Pd, Co, Mo y Rh.

1.3.2. Reacciones de desulfuración.

La reactividad de los compuestos de azufre se puede dividir en dos grandes grupos: 1) compuestos en los que el átomo de azufre es del tipo no-nucleófilo, como en el azufre contenido en el tiofeno, metil-tiofenos, benzo y dibenzotiofenos y 2) compuestos en los que el átomo de azufre tiene carácter nucleófilo como tioeteres, tioles y tetrahidrotiofeno (Figura 1-16). La reactividad e interacciones de los diferentes compuestos de azufre con los diversos sistemas catalíticos y en las diferentes condiciones de proceso vendrá determinada por la naturaleza química del grupo funcional al cual pertenece al átomo de azufre, las propiedades intrínsecas de la molécula azufrada, como su peso molecular, densidad o viscosidad, y los impedimentos estéricos del átomo de azufre, como ocurre en los compuestos benzotiofénicos sustituidos en las posiciones adyacentes al átomo de azufre.

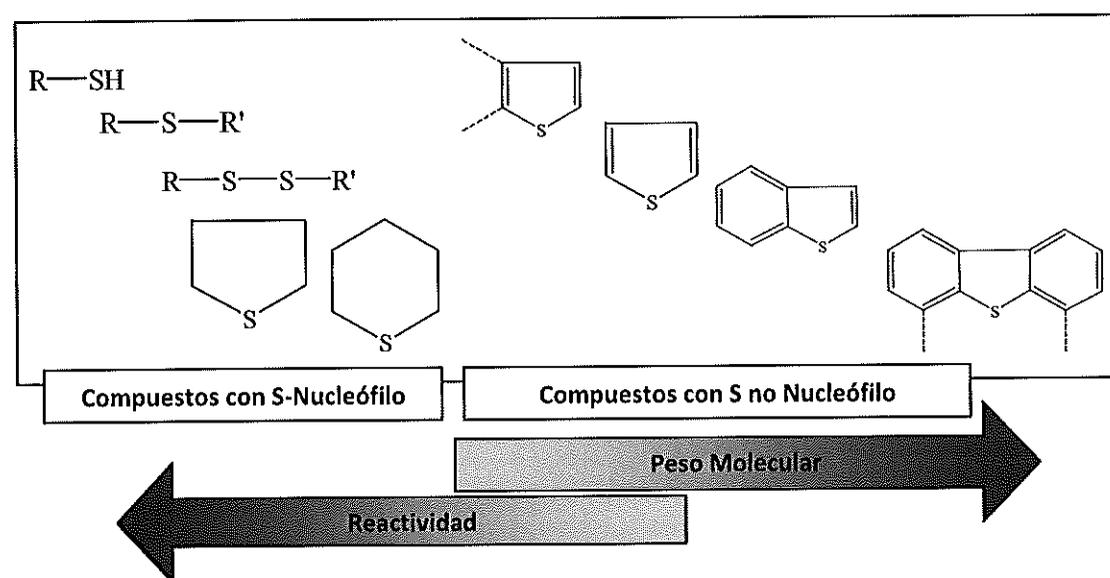


Figura 1-16. Compuestos de azufre y reactividad en procesos de desulfuración.

Las principales reacciones que sufren los compuestos de azufre presentes en el gas natural son: hidrodesulfuración (hidrogenación/hidrogenólisis del enlace C-S), adsorción (sobre óxidos metálicos y metales reducidos), oxidación de H₂S y tioles a azufre elemental y disulfuros, y sulfonación.

La Tabla 1-5 muestra las posibles aplicaciones de procesos de adsorción y desulfuración catalítica para cada compuesto presente en el gas natural. Como se puede ver, el tiofeno no puede ser eliminado por adsorción y la oxidación catalítica es factible solamente en la desulfuración de algunos compuestos. De entre todas las reacciones la hidrodesulfuración parece ser la más efectiva. Teniendo en cuenta estas premisas los modernos procesos de desulfuración suelen combinar una función catalítica (de transformación por hidrodesulfuración de los compuestos de azufre) con una función de adsorción (para eliminar el H₂S formado durante las reacciones).

Tabla 1-5. Potencial aplicación de procesos de desulfuración para cada compuesto.

Compuesto	Adsorción	HDS	Oxidación
H ₂ S	X		X
R-SH	X	X	X
COS	X	X	
DMS	X	X	
CS ₂			X
Tiofeno		X	

Dada la importancia que los procesos de HDS y adsorción selectiva están adquiriendo en la actualidad, en el siguiente apartado se hará una breve descripción de las reacciones y

mecanismos implicados en la desulfuración de los compuestos presente en el gas natural siguiendo estos procesos.

1.3.2.1. Hidrodesulfuración.

Las reacciones que se llevan a cabo en los procesos de hidrotratamiento de las fracciones de petróleo involucran etapas de transferencia de hidrógeno a partir de una fuente externa. En el caso de la hidrodesulfuración se lleva a cabo a altas temperaturas (300-425°C) y presiones de hidrógeno (3.5-17MPa). En este proceso los compuestos de azufre son transformados en sulfuro de hidrógeno (H₂S) e hidrocarburos¹¹² (reacción 1-41).

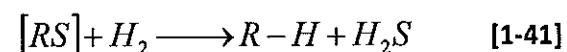


Tabla 1-6. Constantes de equilibrio para reacciones de desulfuración a diferentes temperaturas. Ref 113.

Compuesto de Azufre + H ₂ → HC saturado + H ₂ S	25 °C	225 °C	425 °C	625 °C
Metanotiol → metano	14.28	8.37	6.10	4.69
Etanotiol → etano	11.70	7.06	5.01	3.84
Tiofeno → butano	30.89	12.07	3.85	-0.85
Compuesto de Azufre → HC insaturado + H ₂ S				
Etanotiol → etileno	-5.98	-0.83	1.34	2.53
Tiol → sulfuro de cadena abierta + H ₂ S				
Metanotiol → 2-Tiopropano	3.10	1.47	0.79	0.41
Metanotiol + etanotiol → 2-Tiobutano	3.40	1.80	1.14	0.78
Sulfuro de cadena abierta + H ₂ → tiol				
Metanotiol + etanotiol → 2-Tiobutano	13.35	8.80	6.77	5.56

De acuerdo con la naturaleza química del compuesto de azufre a desulfurar se pueden describir 5 tipos de reacciones¹¹³:

- 1- Hidrogenación de compuestos azufrados para producir hidrocarburos saturados y H_2S .
- 2- Descomposición de compuestos azufrados para producir hidrocarburos insaturados y H_2S .
- 3- Descomposición de alquil sulfuros para producir tioles y olefinas
- 4- Condensación de tioles a alquil sulfuros y H_2S
- 5- Hidrogenación de disulfuros a tioles.

En el caso del gas natural, el número de reacciones en la desulfuración está limitado por el bajo peso molecular de los compuestos. De la Referencia 113 se han tomado los valores de las constantes de equilibrio para la desulfuración de tioles y tiofeno que se presentan en la Tabla 1-6. De acuerdo con los valores de las constantes de equilibrio, solamente la reacción de descomposición de tioles a olefinas es desfavorable a 25°C, mientras que la desulfuración en presencia de H_2 y la descomposición de tioles (sin H_2) es favorable en el rango de temperaturas que se muestran en la Tabla 1-6 (mayores valores de las constantes de equilibrio).

1.3.2.2. Hidrogenólisis.

Las reacciones de hidrogenólisis de compuestos de azufre son exotérmicas. Las diferentes moléculas de azufre tienen diferente reactividad, siendo más factible la reacción del azufre de los mercaptanos que la del azufre presente en compuestos de tipo tiofénico¹¹⁴.

La hidrógenolisis del tiofeno tiene lugar siguiendo dos rutas principales: en la primera, el tiofeno es convertido en buteno y H₂S a través de butilmercaptano y la segunda es un equilibrio entre butano y dibutilsulfuro¹¹⁵. Después de estos mecanismos intermedios, tanto el butilmercaptano como el dibutil sulfuro pueden sufrir transformaciones como las mostradas en la Figura 1-14. Las dos rutas principales para la descomposición de los intermedios tioles son¹¹³:

- 1- Desulfuración del C₄-SH en los sitios activos de la Al₂O₃ y el sulfuro metálico seguida por la hidrogenación del buteno que se forma como intermedio.
- 2- Hidrogenólisis directa del enlace C-SH en los sulfuros metálicos.

1.3.3. Adsorción de compuestos de azufre en metales.

Diferentes compuestos de azufre son capaces de adsorberse sobre catalizadores metálicos desactivándolos, entre ellos: H₂S, CS₂, MeSH, Et₂S, DMS, tiofeno, COS, SO₂ y SO₃. Estos compuestos tienen pares de electrones desapareados que pueden ser fuertemente quimisorbidos en las superficies metálicas. Bajo condiciones reductoras, la adsorción en la superficie es típicamente disociativa¹⁰³, dejando un átomo de azufre reducido enlazado fuertemente a la superficie. Los resultados que se han obtenido con H₂S tienen aplicación general y constituyen la mayoría de los resultados que se muestran en la literatura¹¹⁸.

La interacción de los compuestos de azufre suele llevarse a cabo por etapas consecutivas que incluyen la adsorción molecular reversible de la molécula, su disociación, la reorientación o reconstrucción de la superficie metálica, y la formación de sulfuro superficial en 2D. Finalmente si la presión de H₂S es lo suficientemente alta se dará la formación de sulfuro metálico en capas internas del metal (3-D bulk)¹¹⁶.

La adsorción de H₂S es muy baja en óxidos no reducibles (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂), mientras que en óxidos de Ni, Co, Fe y Ru, la sulfuración no ocurre por el mismo mecanismo descrito para superficies metálicas.

Los catalizadores metálicos son envenenados por azufre irreversiblemente aun a concentraciones de H₂S menores a las necesarias para la formación del sulfuro "bulk". En estudios realizados con Ni se ha podido demostrar que determinando la energía libre de formación de los sulfuros es posible determinar la irreversibilidad de la adsorción del H₂S. Estudios realizados por Oliphant et al.¹¹⁷, muestran que ciertos catalizadores de Ni alcanzan la saturación (adsorción reversible) a concentraciones de 1-2 ppm H₂S (a 450-500°C), por otro lado se puede llegar a alcanzar saturaciones cercanas al 50% utilizando concentraciones de H₂S tan bajas como de 1-10 ppb.

Datos publicados para metales diferentes al Ni, muestran que la fortaleza del enlace del azufre decrece en el siguiente orden Cr>Ni>Mo>Co>Ru>Pt>Fe>Cu>Ag¹¹⁸.

1.4. Catalizadores de desulfuración.

Los catalizadores utilizados en procesos de desulfuración del gas natural son seleccionados de acuerdo con cuatro criterios fundamentales:

- Calidad de la alimentación (compuestos de azufre y cantidad en el gas a tratar).
- Uso y consumo de hidrógeno.
- Naturaleza de la actividad catalítica (centros activos, adsorción y disociación de H₂, quimisorción de azufre en los centros activos).
- Azufre resistente al tratamiento (calidad del producto).

El consumo de hidrógeno es un factor importante en la operación de procesos de desulfuración tipo HDS, desde el punto de vista de la inversión y costo energético. Para lograr niveles de azufre más bajos (en el caso del gas natural) se requieren presiones de hidrógeno más altas, entre 1,5 y 2 veces más que para los procesos normales de HDS (gasolina, diesel). Una medida de la eficiencia de los catalizadores de HDS es la capacidad de desulfuración que presentan para unas mismas condiciones de reacción.

1.4.1. Catalizadores de HDS.

Los catalizadores convencionales de HDS contienen sulfuros de W o Mo soportados en γ - Al_2O_3 (200-300 m^2/g , 75-300Å)⁹⁷. Metales de transición como Co, Ni, Ru, Pt y Pd sirven de promotores para incrementar la actividad catalítica¹¹⁹. Se ha establecido en el mecanismo de la reacción que el papel del promotor es favorecer la activación de los compuestos de azufre, mientras que el MoS_2 o el WS_2 activan la disociación del hidrógeno¹¹³.

Los catalizadores sulfurados con Mo están constituidos de bloques o agrupaciones de bloques de MoS_2 de forma hexagonal cubriendo parcialmente la superficie de la alúmina¹²². Los catalizadores industriales de HDS contienen entre 3 y 5% en peso de NiO/CoO, 12-15% de MoO y pequeñas cantidades de promotores o impurezas como silicatos, sulfatos, fosfatos o sodio. En la operación industrial, los catalizadores son pre-sulfurados a alta temperatura (400-600°C)¹¹⁹ utilizando una corriente de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ o con alimentación con alto contenido de azufre.

La mayor actividad de HDS de compuestos tiofénicos la presentan los catalizadores basados en Ru, Os, Rh e Ir y con complejos de Ni y Pt¹²⁰. Estos metales forman sulfuros superficiales menos estables y su actividad catalítica se ha atribuido a interacciones electrónicas y por la

fuerza de enlace azufre-metal¹¹³. Sin embargo, su aplicación industrial se ve limitada por factores económicos y por la baja capacidad de disociación del H₂.

1.4.1.1. Centros Activos (Modelo Co-Mo-S).

Las cristalitas de MoS₂ soportadas en la superficie de la alúmina son “decoradas” por los átomos promotores (Co, Ni, etc) en los bordes planos con concentraciones de metal promotor de hasta 0.3 (mol Co/(mol Co+ mol Mo)). La actividad de HDS ha sido atribuida a un aumento en el número de bordes presentes en el cristal del MoS₂ que tienen naturaleza Lewis; su actividad está relacionada con el tamaño de cristal, configuración geométrica, concentración de Mo en el catalizador y vacantes de azufre en los bordes de cristal (determinada por la energía de enlace azufre-metal)¹²¹.

La máxima actividad de HDS de los catalizadores basados en Mo está relacionada con la concentración de Co que cambia el número y naturaleza de los centros activos del MoS₂¹²². La Figura 1-17 muestra la distribución de los átomos metálicos (Mo, Co) y S en un catalizador sulfurado utilizado en HDS¹²³.

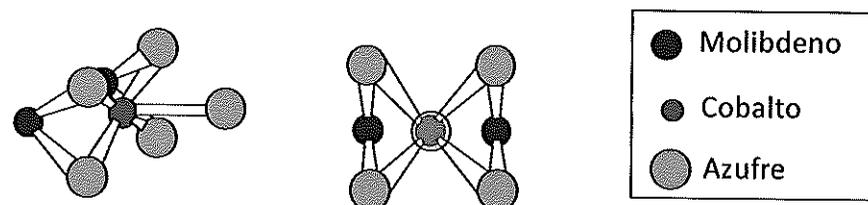


Figura 1-17. Distribución de los átomos Mo, Co y S en un catalizador de HDS. Tomado de la referencia 129.

En 2001, por microscopia de barrido con efecto túnel (STM) se han registrado imágenes de las partículas de MoS_2 y se ha encontrado que los átomos de Co se alojan en el borde de los cristales de MoS_2 (Figura 1-18). Aunque su función específica aún permanece bajo debate, se han obtenido imágenes que demuestran que el Co altera la forma y la estructura de los bordes de las cristalitas de MoS_2 ¹²⁴. Las vacantes asociadas con la presencia de Ni o Co son considerablemente más activas que las vacantes asociadas al MoS_2 . En cuanto a la velocidad de la reacción de desulfuración parece estar asociada a la velocidad de generación de vacantes de azufre en los bordes de cristal¹²⁵.

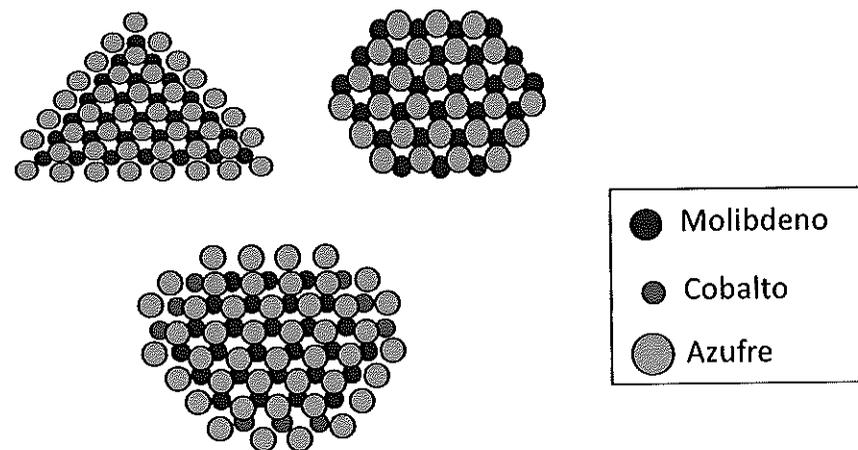


Figura 1-18. Modificación de las cristalitas de MoS_2 por adición de Co. Tomado de la referencia 131.

Los centros activos son los bordes de cristal del MoS_2 , siendo y los centros modificados con el promotor (Co) los que presentan una mayor actividad catalítica. Dependiendo de la concentración del Co, éste puede presentar en el catalizador tres formas, estados o configuraciones:

- A bajas concentraciones, el Co se dispersa en la alúmina y tiene poca interacción con el MoS₂.
- A concentraciones intermedias, es mayor la interacción del Co con el MoS₂ y se forman las cristalitas de sulfuro mixto mostradas en la Figura 1-18.
- A concentraciones mayores, se forman cristales independientes de Co₉S₈.

La mayor parte de la actividad catalítica en desulfuración se encuentra que tiene lugar en presencia de sulfuros mixtos formados con concentraciones de Co intermedias¹²⁶, mientras que el Co disperso en la alúmina y el Co₉S₈ no parecen presentar actividad. El modelo de interacción con una molécula de tiofeno se muestra en la Figura 1-19. Algunos de los orbitales Co disponibles pueden ser ocupados, al menos temporalmente, por otras moléculas o fragmentos (H₂S, -SH, -H, aromáticos, tiolatos, disulfuros o una segunda molécula de tiofeno)¹²⁷. El azufre apical de los átomos de Co está ligado débilmente y es fácilmente eliminable para generar vacantes en la coordinación que permiten la adsorción de una nueva molécula.

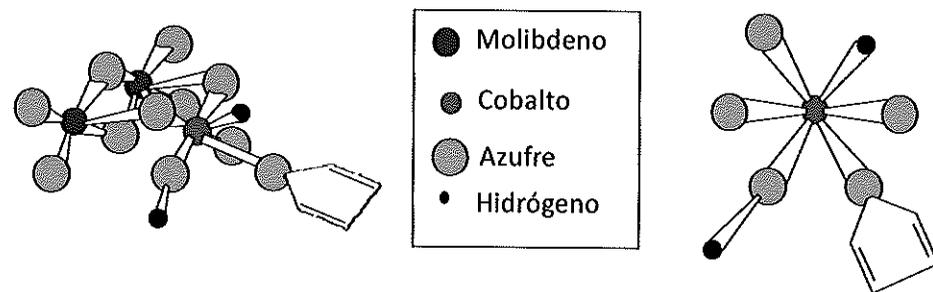


Figura 1-19. Interacción de una molécula de tiofeno con un sulfuro mixto Co-Mo en catalizadores de HDS. Tomado de la referencia 129.

La actividad de un catalizador de HDS también está relacionada la metodología de preparación utilizada. Bajo ciertas condiciones de carga de Mo y procedimiento de sulfuración puede formar monocapas de MoS₂ cuya interacción con Co forman los denominados centros "Tipo I" de alta actividad, que son los centros que normalmente están presentes en los catalizadores de HDS; sin embargo, los sulfuros mixtos que se forman cuando tenemos multicapa de MoS₂ llegarían a formar centros con mayor actividad, denominados "Tipo II". Debido a su menor interacción con el soporte¹²⁵ se incrementa el número de centros disponibles para interaccionar con el S aumentado, por tanto, la actividad.

La existencia de vacantes apicales en el Co se genera por la reacción del átomo de S con hidrógeno para formar H₂S. No obstante, los centros originales tienden a recuperar el azufre perdido, dado que el sulfuro resulta más estable¹²³. Este mecanismo, por tanto, provee una fuerza motora para la desulfuración. Un ciclo de estas reacciones se muestra en la Figura 1-20.

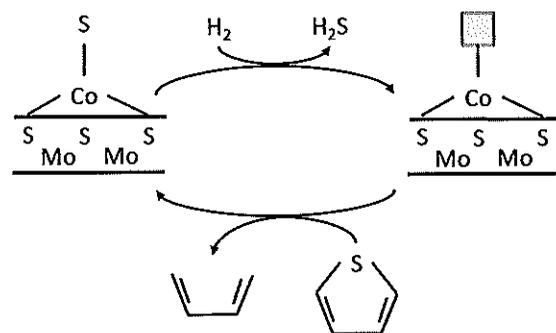


Figura 1-20. Esquema de la generación y llenado de sitios apicales en el Co para catalizadores de HDS.

1.4.1.2. Activación del hidrógeno.

El hidrógeno es un elemento clave en la reacción de HDS. Se han considerado dos tipos de activación del hidrógeno en catalizadores MoS_2 : un desdoblamiento homolítico en la superficie para producir dos grupos Mo-SH y la activación heterolítica para formar $\text{MoH}+\text{Mo-SH}$ ¹²⁸ (Figura 1-21). Otra posibilidad es que los átomos de promotor (Co en el borde de cristal) sean los responsables de la disociación del hidrógeno, siendo activado en el mismo átomo en el que ocurre la desulfuración. En las dos situaciones los grupos M-SH son considerados como la principal fuente de hidrógeno en la reacción de HDS^{129 130}.

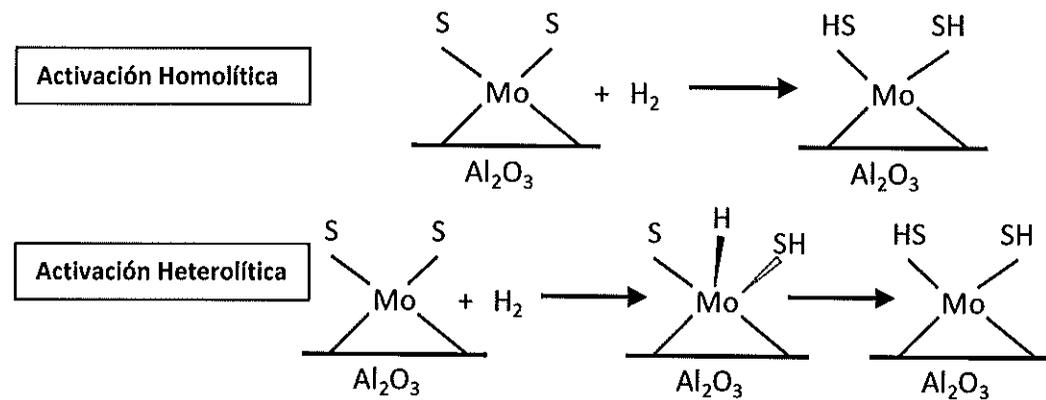


Figura 1-21. Mecanismo de la activación del hidrogeno sobre el MoS_2 en catalizadores de HDS.

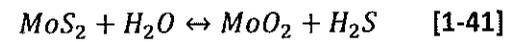
1.4.1.3. Desactivación de catalizadores de HDS.

La desactivación de los catalizadores de HDS está determinada por la naturaleza del centro activo, el tipo de reacciones que se llevan a cabo en el centro activo y el tipo de compuestos presentes en la mezcla a tratar. Debido al carácter de ácido de Lewis de los bordes de cristal de MoS_2 , se pueden adsorber moléculas con electrones desapareados:

como compuestos de nitrógeno (NO, Piridina, etc.), moléculas de coque y metales depositados que provocan una pérdida de la actividad catalítica de los catalizadores de HDS.

Los principales mecanismos de desactivación de los catalizadores de HDS son:

- a. Envenenamiento por adsorción de compuestos nitrogenados¹³¹.
- b. Desactivación por agua determinada por el equilibrio de la hidrólisis de MoS₂ (reacción 1-41)¹³²:



- c. Desactivación por formación de coque¹³³.
- d. Desactivación por deposición de metales.
- e. Desactivación por cambios en la estructura del catalizador.

1.4.2. Catalizadores-Adsorbentes basados en ZnO.

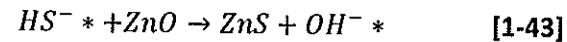
Los adsorbentes o catalizadores-adsorbentes basados en ZnO son utilizados en procesos en los que es necesario convertir los compuestos organosulfurados al mismo tiempo que eliminar el H₂S generado de corrientes gaseosas. En este tipo de materiales la cinética de adsorción se puede predecir fácilmente, su costo de producción es bajo, son estables y los catalizadores no se reducen fácilmente en presencia de H₂.

La sulfuración del ZnO (reacción 1-16) empieza a 150°C. Un incremento de la temperatura aumenta su capacidad de adsorción hasta un máximo a 450°C¹³⁴. El mecanismo de la adsorción ha sido descrito por medio de las siguientes etapas¹³⁵:

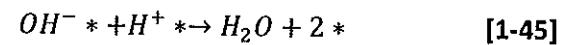
Etapas 1. Una molécula de H₂S se adsorbe y disocia en dos centros activos (ZnO o ZnS). Esta es una reacción reversible, especialmente cuando el ZnS es dominante en la superficie sólida:



Etapas 2. El -HS adsorbido reacciona con ZnO.



Etapas 3. Se forma agua a partir del OH formado durante la sulfuración y un H⁺ adyacente adsorbido.



La literatura sugiere dos mecanismos para explicar la sulfuración en las capas internas del ZnO después de que la capa superficial está saturada. La primera es que el H₂S difunde a través de las capas de ZnS y sigue reaccionando con el ZnO en el "bulk", la segunda es la migración de iones o intercambio con las capas internas entre el ZnO y el ZnS¹³⁶.

Diferentes aditivos han sido incorporados al ZnO con el fin de mejorar no solo su capacidad de adsorción del H₂S, sino también su actividad catalítica de desulfuración (principalmente

hidrogenólisis del enlace C-S). El principal aditivo que se ha estudiado es el CuO, el cual se dispersa y tiene interacciones muy fuertes con el ZnO, el TiO₂ y Al₂O₃. La combinación con estos óxidos, conforma materiales muy estables a altas temperaturas, a la vez que mejoran la dispersión y evitan la sinterización.

La mayoría de materiales basados en ZnO que son utilizados en la adsorción de H₂S del gas natural están patentados y se sabe poco de su composición^{137 138 139}. No obstante, parece que la mayoría de los adelantos en el campo de la desulfuración con materiales basados en ZnO incluyen el uso de CuO⁵⁸ (mejora en la capacidad de adsorción), Ni/NiO¹⁴⁰ (incrementando la capacidad de hidrogenólisis del enlace C-S) y Al₂O₃/TiO₂ (mejora las propiedades texturales)^{141 86}.

El mecanismo de reacción en catalizadores-adsorbente basados en Ni/ZnO ha sido descrito por Moulijn et al.⁵⁰ (Figura 1-22). Sin embargo, el mecanismo de difusión del azufre en la superficie y en el interior de las partículas de ZnO todavía está bajo discusión. Se trata de un mecanismo limitado por la transferencia de masa intrapartícula, estando la adsorción de azufre limitada fundamentalmente a las capas externas de dichas partículas¹⁴².

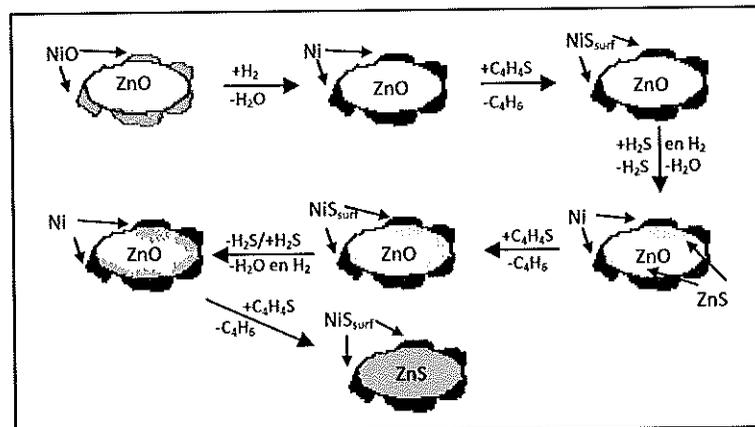


Figura 1-22. Mecanismo de reacción y difusión del azufre sobre materiales basados en Ni/ZnO. Tomado de la referencia 52.

1.4.3. Regeneración de catalizadores

Los catalizadores de hidrosulfuración basados en $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ son envenenados de manera reversible por la formación de coque (sección 1.4.1.3.). De esta manera pueden ser reutilizados después de someterse a tratamientos térmicos para eliminar el coque depositado¹⁴³. También pueden ser envenenados irreversiblemente por la deposición de metales o por cambios estructurales derivados de las condiciones a las que operan¹⁴⁴.

Los catalizadores-adsorbentes que se utilizan como secuestrantes de azufre, son usados hasta que se agota su capacidad de adsorción y no son diseñados para ser regenerados, ya que el envenenamiento por azufre produce daños irreversibles en la estructura de los mismos. Sin embargo si que se han llevado a cabo estudios de regeneración; entre los métodos propuestos para la regeneración se pueden destacar^{145,146,147}: la calcinación con aire/oxígeno, vapor, hidrógeno y agentes oxidantes inorgánicos. Los mayores avances para evitar la sinterización del ZnO consisten en su mezcla con materiales más resistentes a los tratamientos térmicos, materiales que son utilizados generalmente como soporte de las partículas de ZnO^{148, 149} (TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2). Solo la regeneración con vapor a 700°C elimina el azufre adsorbido en catalizadores de Ni¹⁴⁸, pero el sinterizado de catalizadores comerciales de alta área hace que este sea un proceso inadecuado.

1.5. Técnicas de alta capacidad (“High Throughput”) aplicadas al estudio de la actividad catalítica.

Tradicionalmente el esfuerzo necesario para desarrollar nuevos sistemas catalíticos puede considerarse, en términos de coste económico y temporal, elevado. El número de variables

a tener en cuenta en el proceso de investigación implica condiciones de reacción (temperatura, presión, disolventes, etc.), selección de catalizadores (fase activa, soporte, método de preparación, activación, etc) y posibles técnicas de caracterización (morfología de catalizadores, propiedades texturales, estudios in situ de reactividad, etc.), lo que supone la ejecución de un número elevado de experimentos, donde además la relación entre las variables analizadas y la respuesta de los catalizadores suele ser de tipo no lineal.

Bajo estas circunstancias, los investigadores aplican razonamientos científicos para acotar el espacio de estudio y aproximarse, lo antes posible, a una solución satisfactoria. En general, el continuo proceso de ensayo-error resulta generalmente lento y tedioso, especialmente cuando no se dispone de todas las técnicas de caracterización que proporcionan información fundamental sobre los objetos de estudio, y que son a menudo inaccesibles o muy costosas. Con el objetivo de superar estas limitaciones, una nueva disciplina, denominada química combinatoria, ha tratado de ofrecer alternativas más eficientes en la planificación, ejecución e interpretación de experimentos. El inicio de la química combinatoria se encuentra en la industria farmacéutica en los años 80¹⁵⁰. El planteamiento de dichos métodos combinatorios supone estudiar la respuesta de un determinado sistema químico por combinación de las diferentes variables que pudieran influir en su comportamiento. El elevado número de experimentos que requiere una evaluación exhaustiva de todas las combinaciones posibles (crecimiento exponencial del número de experimentos con el número de variables a considerar) obligó rápidamente a desarrollar equipos y dispositivos para miniaturizar, paralelizar y automatizar la síntesis y ensayo de candidatos potenciales (High-Throughput Experimentation)¹⁵¹.

“High Throughput” es un término anglosajón que se refiere a la investigación de alta capacidad utilizando múltiples muestras en paralelo y es a menudo utilizada como

sinónimo de combinatoria, la cual se refiere al diseño de la experimentación. “High Throughput Experimentation” (HTE) se utiliza para la experimentación de alta capacidad en síntesis, caracterización y actividad catalítica a nivel primario y “High Throughput Screening” (HTS) para la evaluación de la actividad catalítica a través del diseño basado en conocimiento previo y optimización y escalado a partir de modelos cinéticos de una gran cantidad de materiales y en condiciones más cercanas a las reales.

En los últimos años, otras ramas de la química, como la catálisis y los procesos catalíticos, han adaptado los principios básicos de la química combinatoria para acelerar el descubrimiento y optimización de nuevos catalizadores^{152,153,154,155,156,157,158}.

Las primeras aproximaciones de la catálisis a la química combinatoria incluían solamente el uso de técnicas experimentales para la determinación de relaciones estructura-propiedad¹⁵⁹, el diseño estadístico de experimentos para minimizar el número de tests, la utilización de reactores miniaturizados y el empleo de técnicas de caracterización “in-situ” que permiten estudiar los catalizadores en condiciones de reacción^{160,161}. Hasta 1995 no se habían hecho grandes esfuerzos en la automatización de reactores en paralelo. Será con la conformación de la empresa Symyx Technologies¹⁶² y la publicación de Schultz¹⁶³, cuando se lleva a cabo la primera descripción de técnicas combinatorias o de “High Throughput” aplicada a catálisis homogénea y heterogénea.

Los investigadores de Symyx fueron los primeros que racionalizaron el diseño de catalizadores por jerarquías tal y como se muestra en la Figura 1-23¹⁶⁴. El diseño general de los experimentos necesita maximizar la calidad y precisión de los datos catalíticos obtenidos utilizando reactores y condiciones de reacción lo más cercano posible a las condiciones “reales”. La primera criba de los catalizadores consiste de una colección amplia

da catalizadores distribuidos en familias que de antemano se supone serían capaces de lograr la reacción deseada.

Es de vital importancia en el desarrollo de sistemas de pruebas catalíticas la reproducibilidad de la actividad catalítica para diferentes experimentos, esto implica el control adecuado de las propiedades texturales y estructurales durante la síntesis, el tratamiento y los cambios derivados del contacto del catalizador con gases reactivos¹⁶⁵.

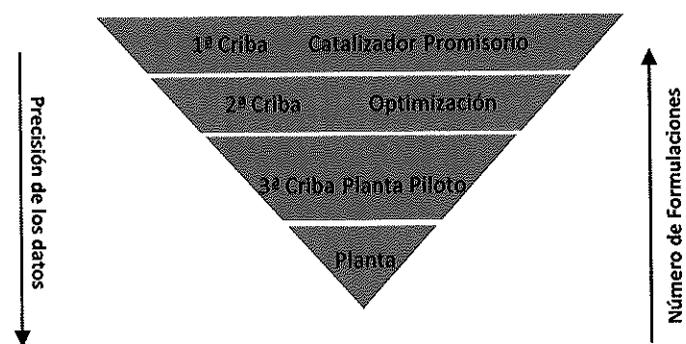


Figura 1-23. Diagrama jerárquico para el descubrimiento y optimización de un catalizador utilizando técnicas de High Throughput.

Una vez se ha seleccionado los materiales más prometedores en la actividad catalítica deseada, se someten a una segunda criba en la que se validarán los resultados obtenidos en la primera y se optimizan sus propiedades fisicoquímicas. En la segunda criba, el rigor de la preparación y del análisis es mayor, ya que las múltiples modificaciones en el catalizador son reflejadas en pequeños cambios en su actividad catalítica.

Una vez se han optimizado los materiales, se someten a las condiciones más exigentes en planta piloto, donde se pretende evaluar la actividad y estabilidad a largos tiempos de reacción. Finalmente, los mejores catalizadores se preparan para su uso en planta industrial y posterior comercialización.

1.5.1. Impacto de las tecnologías de “High Throughput” en catálisis.

La catálisis combinatoria se refiere a los métodos para la creación de librerías químicas de compuestos catalíticos en los cuales se varía su composición o propiedades texturales o estructurales. Las técnicas de alta capacidad permiten la obtención de los datos de actividad de estas librerías en un corto espacio de tiempo, algunas veces en minutos¹⁶⁶.

La criba inicial de cientos o miles de catalizadores se puede realizar con técnicas de detección por infrarrojo o técnicas REMPI (Resonance Enhanced Multi Phase Ionisation) seguida por la detección de los iones o electrones por microelectrodos colocados en la vecindad del haz del laser¹⁶⁷.

En la segunda criba, se suelen utilizar sistemas de reacción de flujo en lechos paralelos para determinar las propiedades catalíticas, en los cuales se hace uso para la cuantificación de los productos de reacción de técnicas de Espectrometría de Masas (MS) o Cromatografía de Gases (GC)^{168,169}.

Con la generación de grandes números de muestras, se ha hecho necesario el desarrollo de técnicas de caracterización de catalizadores de alta capacidad, el desarrollo de sistemas de “data mining” para el análisis de los materiales estudiados y el desarrollo de algoritmos para establecer relaciones entre los datos obtenidos por HT y los métodos tradicionales de

síntesis y caracterización y los requerimientos de los catalizadores usados en el ámbito industrial. La mayoría de los reactores en paralelo disponibles en el mercado son básicamente reactores batch escalados^{170,171}; hay también algunos avances basados en microreactores¹⁷² o reactores de pulso mezclados¹⁷³. En los reactores de flujo mezclado, dos líquidos fluyen continuamente a través de un micromezclador conectado a un reactor de flujo pistón; el primer líquido lleva los sustratos y el segundo líquido el catalizador y son inyectados simultáneamente con tiempos de residencia menores a los 10 ms. El producto de la reacción puede ser analizado por GC o HPLC.

Entre los reactores de lecho fijo usados en investigación de HT, se encuentran los reactores SWITCH16™¹⁷⁴, SPIDER16™^{175,176} y MICRODOWNER™¹⁷⁷, los cuales son fabricados y comercializados por la empresa Amtec en Chemnitz (Alemania); la propiedad intelectual del primero pertenece al IRCELYON y las otras dos al Instituto de Tecnología Química de Valencia.

El Instituto de Tecnología Química de Valencia (UPV-CSIC) es uno de los centros de referencia en el diseño y aplicación de técnicas de HT en el desarrollo de catalizadores^{178, 179,180}. En los últimos años se han desarrollado nuevos catalizadores utilizando estas técnicas^{181,182,183}, entre los que cabe destacar la optimización de catalizadores de epoxidación de olefinas¹⁸⁴, de hidrogenación quimioselectiva de nitrocompuestos¹⁸⁵, de isomerización de parafinas ligeras en presencia de azufre¹⁸⁶ así como la síntesis de nuevas estructuras zeolíticas^{187,188,189}.

1.5.2. Aplicaciones en catálisis homogénea

El principal inconveniente de la aplicación de técnicas de HT en el estudio de reacciones de catálisis homogénea consiste en la imposibilidad de separar la solución que conforman el catalizador y el medio reaccionante. Esto ha sido resuelto en algunos casos utilizando ligandos sólidos para el catalizador, como monolitos inorgánicos o polímeros.

Diferentes reacciones que tienen interés industrial como hidrogenación, carbonilación e hidroformilación, se llevan a cabo en fase homogénea. El estudio de estas reacciones resulta difícil aplicando técnicas de HT, ya que las reacciones no son tan rápidas comparadas con las velocidades de mezclado. El control inadecuado de la relación de sustrato y catalizador por una mala agitación, puede afectar la estimación de la selectividad y reactividad. Esto puede resolverse con sistemas de reacción que aseguren una adecuada transferencia de masa y de calor en volúmenes pequeños de reacción.

Entre otras, las principales aplicaciones en el desarrollo de catalizadores en fase homogénea han sido:

- Estudio de catalizadores homogéneos por espectrometría de masas¹⁹⁰.
- Preparación acelerada de catalizadores por microondas para síntesis orgánica¹⁹¹.
- Utilización de líquidos iónicos en síntesis orgánica^{192,193}.
- Producción de poliolefinas¹⁹⁴.
- Reacción de fluidos polifásicos. Isomerización de alcoholes alílicos^{195,196}.
- Síntesis enantioselectiva¹⁹⁷.
- Hidrogenación asimétrica¹⁹⁸.

1.5.3. Aplicaciones en catálisis heterogénea.

Los sistemas de reacción multi-tubular en paralelo de HT comercializados por AMTEC (Spider16¹⁹⁹, Switch16 y SPR16) y HEL Group son muy útiles en el estudio de la actividad catalítica. Estos sistemas son capaces de explorar un amplio rango de condiciones de reacción permitiendo trabajar en condiciones cercanas a las reales.

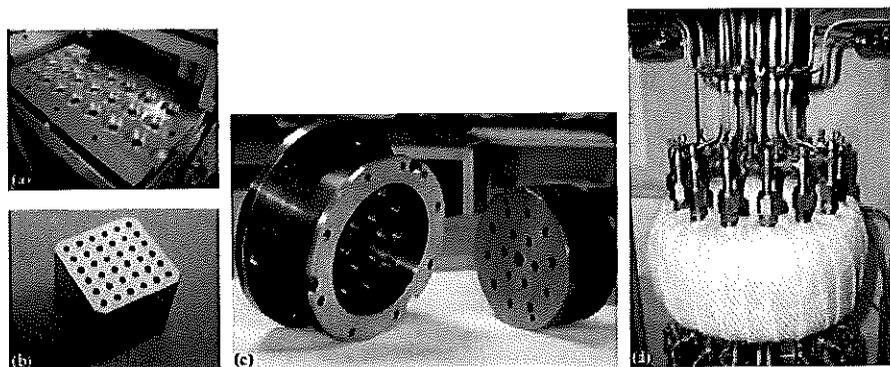


Figura 1- 24. Reactores de alta capacidad desarrollados en el ITQ. (a) reactor tipo batch (l/s) para 21 muestras dotado de brazo robotizado para alimentación, muestreo e inyección a GC, (b) reactor en lecho fijo (g/s) para 36 muestras a presión atmosférica (5-25 mg).

Algunas de las aplicaciones de técnicas del HT en catálisis heterogénea son:

- Isomerización de parafinas a baja temperatura^{200,201,202}.
- Oxidación selectiva de CO en presencia de Hidrógeno²⁰³.
- Hidrogenación de acetato de acetato de butilo²⁰⁴
- Síntesis de CO/vinil areno policetonas²⁰⁵
- Hidrogenaciones asimétricas en catálisis heterogénea²⁰⁶
- Preparación de Acido *trans*-4-aminociclohexano carboxílico a partir del correspondiente -cis²⁰⁷.

1.6. Objetivos de la presente tesis doctoral

A lo largo de la presente memoria se muestra la aplicación de técnicas de alta capacidad ("High Throughput") en el estudio de la desulfuración profunda del gas natural; este tipo de experimentación permite un ahorro importante, tanto en tiempo de experimentación como en el número de recursos utilizados. El desarrollo de un catalizador eficiente de desulfuración profunda de gas natural permitirá la puesta a punto de nuevos procesos de desulfuración complementarios a los que actualmente se utilizan, y que están limitados por el bajo umbral de azufre necesario en las nuevas aplicaciones tecnológicas del gas natural (<0.1 ppm).

A pesar del potencial que estas técnicas presentan en el estudio básico de la desulfuración y sus catalizadores, ésta no ha sido la estrategia que se ha seguido en el diseño experimental de la presente Tesis Doctoral. Se trata, por tanto, de un trabajo de carácter esencialmente aplicado cuyo objetivo general está centrado en el desarrollo de nuevas formulaciones del tipo catalizador-adsorbente capaces de llevar a cabo de manera efectiva la desulfuración profunda de gas natural.

En los capítulos que siguen se plantea la experimentación en tres etapas bien diferenciadas. En la primera, Exploración, se ha llevado a cabo la búsqueda de nuevas formulaciones activas en la reacción de desulfuración. Este estudio preliminar ha partido del conocimiento previo que se tiene sobre catalizadores de desulfuración y adsorbentes de H₂S con el fin de preparar una primera generación de catalizadores con posibilidades para su aplicación efectiva en la desulfuración de gas natural. Por tanto, en este estudio exploratorio se ha incluido la evaluación de formulaciones convencionales de HDS,

formulaciones modificadas de HDS y combinaciones de todas ellas con adsorbentes selectivos de H₂S (ZnO).

En la segunda etapa, Optimización, se ha llevado a cabo la mejora de aquellas formulaciones que en la primera etapa se vieron que daban los mejores resultados. En el proceso de optimización se ha estudiado la influencia de las diferentes variables de preparación y condiciones de reacción con el fin de desarrollar nuevas formulaciones con propiedades catalíticas mejoradas. Finalmente, en la tercera etapa, Aplicación, se ha evaluado la actividad de las formulaciones optimizadas en condiciones reales, esto significa conocer el comportamiento del catalizador en presencia de ciertas impurezas (hidrocarburos, CO, CO₂, H₂) que pueden dar lugar a reacciones colaterales no deseadas que dificultan su aplicación industrial (reacciones de desplazamiento de agua, metanación o hidrogenólisis de hidrocarburos). El conocimiento del comportamiento del catalizador optimizado frente a estos “contaminantes” nos ayudará finalmente a desarrollar un catalizador que no solo será activo en la reacción de interés sino que además será selectivo y estable, permitiendo que el proceso de desulfuración se pueda llevar a cabo de forma eficiente, segura y económica.