

---

**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

Co-dirigida por:

Dr. Antonio Chica Lara DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y NUCLEAR  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)  
Valencia, 2010**

---

## TABLA DE CONTENIDOS

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 ..... <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
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. ...	48
1.3.2. Reacciones de desulfuración. ....	58
1.3.3. Interacción del azufre con sistemas catalíticos. ....	63
1.3.4. Adsorción de compuestos de azufre en metales.....	64
1.4. CATALIZADORES DE DESULFURACIÓN .....	66
1.4.1. Catalizadores de HDS .....	66
1.4.2. Catalizadores-Adsorbentes basados en ZnO. ....	73
1.4.3. Regeneración de catalizadores .....	75
1.5. TÉCNICAS DE “HIGH THROUGHPUT” PARA EL ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	76
1.5.1. Impacto de las tecnologías de “High Throughput” en catálisis. ....	78

---

1.5.2.	Aplicaciones en catálisis heterogénea .....	80
1.5.3.	Aplicaciones en catálisis homogénea .....	81
1.6.	OBJETIVOS Y ALCANCE DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL.....	82
2.	DISEÑO EXPERIMENTAL, MATERIALES Y MÉTODOS.....	85
2.1.	CONDICIONES PARA EL DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS.....	89
2.2.	SECUENCIA DE LOS EXPERIMENTOS.....	92
2.3.	MATERIALES UTILIZADOS.....	94
2.3.1.	Mezclas gaseosas para alimentación al reactor. ....	94
2.3.2.	Catalizadores utilizados .....	95
2.3.3.	Preparación de los catalizadores .....	99
2.3.4.	Incorporación de la fase activa .....	104
2.3.5.	Conformado de las partículas y configuración del lecho catalítico ...	105
2.4.	EQUIPO DE REACCIÓN .....	105
2.4.1.	Descripción del equipo de reacción.....	106
2.5.	DISEÑO EXPERIMENTAL.....	110
2.5.1.	Experimentos de desulfuración .....	111
2.5.2.	Experimentos de hidroconversión de n-pentano .....	113
2.5.3.	Presentación de los resultados.....	114
2.6.	TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES 115	
2.6.1.	Difracción de Rayos X.....	115
2.6.2.	Adsorción/desorción de nitrógeno .....	116
2.6.3.	Técnicas de imagen SEM y TEM.....	116
2.6.4.	Análisis Químico (C, S, H, N).....	117
3.	ETAPA I: EXPLORACIÓN.....	119

---

---

ESTUDIO EXPLORATORIO DE CATALIZADORES PARA LA DESULFURACIÓN PROFUNDA DE GAS NATURAL. ....	119
3.1.1. Catalizadores convencionales de HDS. ....	122
3.1.2. Catalizadores convencionales de HDS + adsorbente.....	128
3.1.3. Catalizadores basados en óxidos mixtos de Zn-Al soportados.....	134
3.2. Estudio exploratorio a tiempos de reacción largos (10 días) .....	140
3.2.1. Catalizadores convencionales de HDS .....	141
3.2.2. Materiales del tipo catalizador-adsorbente .....	144
3.3. Conclusiones del estudio exploratorio .....	148
4. ETAPA II: OPTIMIZACIÓN. ....	153
OPTIMIZACIÓN DE UN CATALIZADOR BASADO EN ÓXIDOS MIXTOS DE Zn-Al PARA LA DESULFURACIÓN DE GAS NATURAL .....	153
4.1. Influencia de la temperatura de calcinación y la relación Ni/Cu.....	154
4.1.1. Estudio Catalítico .....	158
4.2. Estudio de la composición de la fase activa (Ni+Cu) en catalizadores soportados en ZnO nanocristalino.....	172
4.2.1. Estudio catalítico.....	174
4.3. Incremento del área específica con adición de Mg.....	177
4.3.1. Estudio catalítico.....	178
4.4. Estudio del incremento de la cantidad de azufre – saturación del catalizador.....	180
4.4.1. Estudio catalítico.....	183
5. ETAPA III: SELECCIÓN DE CATALIZADORES Y ESTUDIOS ADICIONALES PARA SU APLICACIÓN INDUSTRIAL. ....	191
COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DEL SISTEMA Ni-Cu/ZnAlHT FRENTE A OTROS COMPUESTOS PRESENTES EN EL GAS NATURAL. ....	191
5.1. Reactividad frente al n-C <sub>5</sub> .....	197
5.1.1. Conversión de n-C <sub>5</sub> .....	198

---

---

5.1.2.	Distribución de productos.....	199
5.1.3.	Aumento de la relación $H_2/n-C_5$ .....	201
5.1.4.	Efecto de la adición de alcalino en la conversión de $n-C_5$ .....	204
5.1.5.	Efecto de la adición de alcalino en la desulfuración.....	206
5.2.	Conclusiones de los estudios para la aplicación industrial.....	208
6.	CONCLUSIONES GENERALES .....	211