

V. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 Diseño de experimentos

El diseño de experimentos utilizado fue un factorial de 3^2 . Siendo los dos factores dependientes la temperatura y el tiempo de reacción. Cada uno posee tres niveles: inferior, medio y superior. También se realiza, dos veces, un experimento con las condiciones anteriores donde se obtuvo la menor concentración de azufre para comprobar si existe reproducibilidad. La presión es considerada la variable independiente.

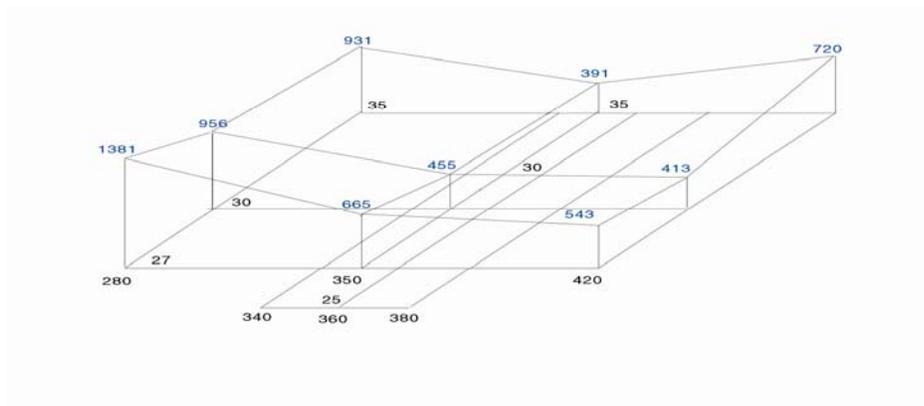


Tabla 2 .Diseños de experimentos.

Reacción	Temperatura (°C)	Presión (atm)	Tiempo rxn. (min)
1	340	35	90
2	380	35	90
3	360	35	90
4	360	35	60
5	380	35	180
Pruebas repetitivas.			
6	350	35	90
7	350	35	90

5.2. Destilación de gasóleos

Material.

- 1 matraz de bola de tres bocas.
- 2 sostenes universales
- 1 refrigerante
- 2 termómetros esmerilados (0-400°C)
- 1 conexión T

- 1 nido de calentamiento
- 2 vasos de 400 ml.
- Perlas de ebullición
- 1 codo
- 1 reóstato.

Procedimiento:

Se acopla un matraz de bola a una conexión que permita la introducción a un termómetro y la cual guía el fluido obtenido hacia un refrigerante al final del cual se tomaran las muestras para la reacción.

5.2 Síntesis de zeolitas SAPO-34

Material:

- 2 Recipientes de acero inoxidable.
- 2 Parrillas de calentamiento con agitación magnética
- Pipetas (10ml).
- Vasos de precipitado.
- Agitadores magnéticos.
- Reactor de acero inoxidable con recubierta interior de teflón (150ml).
- Soporte del reactor.
- Recipiente de aluminio, aislado con fibra de vidrio.
- Sales de calentamiento
- Resistencias de calentamiento para líquidos
- Controlador de temperatura (Blue)
- Termopar tipo k (Fluke).
- Centrífuga
- Frascos de nalgene
- Crisoles de porcelana
- Espátulas de plástico
- Pinzas para crisol
- Estufa de secado
- Mufla

Reactivos:

- Ácido fosfórico, H_3PO_4 .
- Pseudobohemita 65.5%, Al_2O_3 (Alcoa).
- Sílice fumante 100%, SiO_2 .
- Morfolina 97-99%.
- Agua destilada.

Procedimiento:

1) Preparación del gel.

- Se prepara una solución con 18 ml de agua destilada y 9.12 ml de ácido fosfórico.

- Se añaden lentamente (durante dos horas) 9.83 g de pseudobohemita a la solución anterior.
- Se adicionan 10 ml de agua a la mezcla anterior y se mantiene en agitación durante 7 hr.
- Se elabora una mezcla con 11.63 ml de morfolina y 15 ml de agua, a la que se agregan poco a poco 4.09 g de sílice fumante, agitando perfectamente hasta incorporar.
- Esta última mezcla se agrega a aquella que ya se ha agitado durante 7 hr.
- Finalmente se agregan 24 ml de agua a la mezcla completa y se mantiene en agitación durante otras 7 hr.

2) Añejamiento.

El gel resultante se coloca dentro de un recipiente de teflón. Se mantiene en reposo a una temperatura de 34 °C por 24 hr.

3) Cristalización.

- Se funden las sales térmicas.
- Se introduce el recipiente de teflón dentro del reactor y este se cierra. Los tornillos se cierran en forma de estrella, con torque no mayor a 72 lb/in².
- Se introduce el reactor dentro del baño de sales a una temperatura de 200 °C durante 24 hr. El control de la temperatura en la cristalización se lleva a cabo con el controlador Eurotherm.

4) Centrifugado.

Se hacen 4 lavados de 30 min. cada uno con una velocidad de 3500 rpm.

5) Secado.

Con el secado se retira el exceso de agua. Se depositan los sólidos en crisoles, y se someten durante 6 hr a una temperatura de 100 °C en el horno.

6) Calcinación.

Con la calcinación se elimina el compuesto orgánico. El sólido contenido en los crisoles se somete a una temperatura de 550 °C durante 6 hr.

5.3 Caracterización del Catalizador

5.3.1 Espectroscopia Infrarroja (Transformada de Fourier)

Reactivos:

- KBr
- Soporte catalítico (Zeolita SAPO-34).
- Espectrofotómetro Bio-Rad

Procedimiento:

- El KBr se debe poner a secar la noche anterior a 100°C
- Se prende el espectrofotómetro y se deja calentar 30 min.

- Retirar la cubierta que impide el paso del rayo, la cual se encuentra en el interior del equipo.
- Primero se introduce el blanco y se centra lo mejor posible el punto incidente en la celda, el cual es emitido por el rayo infrarrojo; y se obtiene el espectro cuya finalidad es servir como referencia.
- Se pesa la cantidad de muestra y KBr necesaria, de tal forma que se obtenga una solución al 5 %.
- Se muele perfectamente la mezcla.
- Se llena una celda con la muestra, se introduce al aparato y se realizan los espectros necesarios. En este proyecto se analizó el soporte zeolita SAPO-34 seca y calcinada.

5.3.2 Difracción de Rayos X.

Se realizaron análisis de rayos X al soporte sintetizado después de exponerlo al proceso de secado y calcinado, para verificar que la estructura cristalina de la zeolita correspondiera a la de un soporte zeolita SAPO-34. Las muestras fueron llevadas al instituto de ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP) en donde el Doctor Sylvain Bernès hizo favor de realizar los análisis.

5.4 Impregnación del soporte: SAPO-34.

Material:

- Rotavapor
- Matraz de bola de 1000ml
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética
- Vaso de precipitado de 100ml
- Agitador magnético
- Aspersor
- Desecador

Reactivos:

- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado.
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado.
- Soporte. Zeolita SAPO-34.
- Agua desionizada.

Procedimiento:

Se mezclan a temperatura ambiente heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto, y agua desionizada hasta obtener una mezcla homogénea.

Se deposita el soporte dentro del matraz de bola del rotavapor

1) Impregnación.

Se realiza la inyección de aire seco arrastrando la solución impregnante, y con ello se logra la atomización de ésta sobre el soporte. El soporte debe mantenerse en constante movimiento.

2) Añejamiento.

Una vez rociado el soporte, se deja reposar durante 5 horas.

3) Secado.

El contenido del matraz se pasa a un vaso de precipitado, dejándolo reposar por 24 horas en una estufa a 120°C; con la finalidad de eliminar el exceso de agua.

4) Calcinado.

El contenido del vaso de precipitado se pasa a un crisol, y se coloca en la mufla a una temperatura de 550°C durante 4 horas.

Se deja enfriar el catalizador a temperatura ambiente en un desecador y se reposa por 24 horas.

Finalmente el catalizador está en su forma oxidada. Las cantidades empleadas para la elaboración de las sales metálicas, se determinaron en base a las proporciones metálicas de un catalizador comercial denominado Procatalyse HR-346, cuya composición es: MoO₃ 14%, CoO 3%, Soporte 83%.

5.5 Absorción Atómica

Se prepara una solución madre para cada sal y con esta solución se preparan los estándares como se muestra en las siguientes tablas. De esta forma podemos obtener la curva de calibración que nos ayudará a calcular la cantidad de metales en nuestro catalizador

Tabla 3. Estándares de Mo

Standard	Concentración de Mo (ppm)
1	25
2	50
3	75

Procedimiento:

- Se prende el espectrofotómetro y se deja calentando 30 min la lámpara.
- Se hace pasar agua desionizada para obtener una flama sin impurezas.
- Se preparan los estándares, así como las muestras con agua desionizada.
- Se realiza la curva de calibración.
- Se hace pasar agua desionizada nuevamente para lavar el atomizador y la flama.

- Se hace pasar las muestras determinándose la concentración de los metales contenidos en el soporte.

5.6 Presulfidización del catalizador

Reactivos:

- Gas de hidrógeno 99.99 % de pureza.
- Gas de nitrógeno 99.99 % de pureza.
- Gas de ácido sulfhídrico.
- Catalizador (SAPO-34/Co-Mo)

Equipo:

- Rotavapor
- Matraz de bola 1000ml
- Flujómetro de burbuja
- Controlador de temperatura (Partlow)
- Termopar tipo J
- Sales de calentamiento
- Parrilla de calentamiento
- Trampa con aceite.
- Secador de pistola

Procedimiento:

- Se deposita el catalizador dentro del matraz de bola.
- El matraz de bola se coloca en el tubo del rotavapor y se conectan las mangueras de entrada y salida de los gases.
- Se introduce el matraz al baño de sales térmicas previamente fundidas y se enciende el rotavapor.
- Se seca el catalizador mediante su exposición a una temperatura de 232°C en un baño de sales thermex, con una corriente de nitrógeno a razón de 60 ml/min., durante 12 horas.
- La parte del tubo se seca periódicamente con la pistola, con el fin de que el agua no se regrese al matraz cuando este se enfríe.
- Una vez seco el catalizador, es expuesto a una corriente de una mezcla de 95% hidrógeno y 5% ácido sulfhídrico a razón de 60 ml/min. durante 90 min. sin cambiar la temperatura. Ocurre un cambio de color en el catalizador de azul claro a negro, indicando la presencia de la fase MoS₂ y Co-Mo-S.
- Se retira el baño de sales térmicas y nuevamente se somete el catalizador a una corriente de nitrógeno por 30 min. hasta que éste se enfríe. El rotavapor sigue encendido durante todo el proceso.

5.7 Reacción de hidrotratamiento

Reactivos:

- Gasóleo Ligero obtenido por destilación a nivel laboratorio.
- Catalizador (CoMo/Sapo 34) presulfudizado
- Hidrógeno, grado cromatográfico
- NaOH
- Aire seco

Equipos:

- Reactor 1lt. de capacidad (Autoclave Engineers).
- Horno de calentamiento (Autoclave Engineers)
- Controlador de temperatura (Autoclave Engineers)
- Agitador Magnético (Magnetdrive)
- Motor de control de velocidad
- Compresor de diafragma (Whitey LC-10)
- Manómetro electrónico.
- Trampas de gas.
- Medidor de flujo (west test meter)
- 2 termopares tipo K (fluke)
- Mangueras.
- Sello de acero inoxidable
- Reóstato

Procedimiento:

- Se carga el reactor con petróleo (300ml) y después se vacía el catalizador presulfidizado (15gr).
- El sello de acero inoxidable se pule (si es necesario) para evitar fugas con mucho cuidado.
- Colocar la mampara seguida por el agitador.
- Cerrar el reactor ajustando los tornillos con una fuerza de 75 lb/in^2 , los tornillos se aprietan en forma de estrella.
- Se coloca la tubería de alimentación y salida de los gases.
- Se prende el manómetro.
- Se conectan las mangueras al sello y al serpentín respectivamente
- Con la válvula de alimentación abierta y la válvula de salida cerrada, se hacen pruebas de fugas con aire comprimido. De no existir fugas tanto en la tubería del tanque al reactor como en el reactor mismo se procede a abrir el tanque de hidrógeno.
- Se purga el aire que ha quedado dentro del reactor con hidrógeno y después se cierra la válvula de salida del reactor.
- Se preparan las soluciones de NaOH (1M) para las trampas de vapor a la salida del reactor.
- En el momento que la presión del reactor es igual a la presión en el tanque (100 psig) se enciende el compresor. Una vez que se alcanza la presión de operación se

- cierra la válvula de alimentación del reactor, se apaga el compresor y la válvula del tanque de hidrogeno se cierra también.
- Se coloca el horno de calentamiento el cual se conecta al reóstato y este al controlador.
 - Se conectan los termopares y estos se conectan al controlador de temperatura y se fija la temperatura de operación en el controlador.
 - Cuando se alcanza la temperatura y la presión deseada, se coloca la banda, se cierra la válvula de salida del reactor y se prende el agitador. A partir de este momento se toma el tiempo de reacción. Una vez que termina la reacción se retira el horno, se cede a la agitación y se deja enfriar.
 - Cuando el reactor se ha enfriado, se abre la válvula de salida para tomar las muestras de gases.
 - Se despresuriza el reactor haciendo pasar los gases a través de las trampas para neutralizar los gases que se desprenden a la atmósfera.
 - Inmediatamente después se mide el flujo volumétrico del gas haciendo pasar éste por el wet test meter.
 - Finalmente se separan los productos líquidos y sólidos.

5.8 Análisis de gases de reacción

El análisis de gases se realiza mediante un cromatógrafo modelo varian 3400 con un detector TCD. Este cromatógrafo tiene la característica de que cuenta con dos válvulas y dos columnas, ya que estas dos columnas se pueden colocar en serie logrando así un mejor análisis en los compuestos. Las condiciones a las que se utilizó este aparato fueron las siguientes:

Tabla 4. Condiciones del cromatógrafo

Detector	Detector de conductividad térmica
Temperatura del detector	200°C
Temperatura de inyector	45°C
Temperatura de Columna	29°C
Temperatura de filamento	230°C
Columna	-Porapak Q Longitud:1.95 m ;Diámetro : 1/8'' -Tamiz Molecular Longitud: 0.95m ; Diámetro:1/8''
Flujo de gas acarreador	0.55ml /s
Volumen de muestra	0.5ml

Reactivos:

- Helio, grado cromatográfico.
- Muestra gaseosa.

Equipo:

- Cromatógrafo de gases (Varian 3400)
- Jeringa de gases (2ml)
- Integrador (software Peaksample)
- Medidor de flujo de burbuja.
- Computadora (SONY)
- Software peaksample

Procedimiento:

- Se abre el tanque de helio a una presión de salida de 80 psi y a un flujo de 30ml/min.
- Se prende el cromatógrafo y se programa.
- Se prende el regulador de voltaje del peaksample y la computadora, y se ingresa al programa peaksample.
- Una vez que se alcanzaron las condiciones deseadas y se encuentra estable.
- El cromatógrafo indica con ready el momento en que se debe hacer la inyección. Cuando se realiza la inyección se oprime al mismo tiempo la barra de espacio en la computadora. Esto inicia la corrida en el programa peaksample.
- En el momento de la inyección se mantienen las dos columnas abiertas. Después de que sale el pico de H₂ se bloquea la columna Porapak Q.
- Una vez que sale el pico de CO, se bloquea la columna tamiz molecular activándose simultáneamente la columna de Porapak Q.
- Cuando termina de salir el pico de H₂S el análisis finaliza.
- Se interpretan los resultados con la ayuda de los factores de corrección.

5.9.1 Resonancia magnética nuclear para líquidos (RMN).

Reactivos:

- Cloformo deuterado.
- Muestra.

Procedimiento:

Se toma una pequeña cantidad de la muestra (10 mg.) y se diluye con el cloroformo deuterado. Una vez que se realizó la disolución las disoluciones fueron entregadas a la Ing. Gudelia Martínez. Quien es la encargada de aparato Varian Mercury con software actualizado que se encuentra dentro del edificio de ciencias en la Universidad de las Américas-Puebla, y ella me hizo el favor de realizar las corridas en el aparato.