



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION Y FABRICACION DE UN CATALIZADOR DE ALUMINA PARA LA REACCION DE CLAUS

302

SUSANA CARMEN RODRIGUEZ SALINAS

T E S I S

INGENIERO QUIMICO

1974



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TC511

1974

FECHA

PROC. May 28

JURADO

Presidente	Profr. ENRIQUE GARCIA LOPEZ
Jiscal	Profr. MARTIN HERMANDEZ LUNA
Secretario	Profr. ENRICO MARTINEZ SAENZ
1er. Suplente	Profr. JAIME NORIEGA BERNECHEA
2o. Suplente	Profr. GILDARDO ACOSTA RUIZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE

SUSANA CARMEN RODRIGUEZ SALINAS

ASESOR DEL TEMA

DR. ENRICO MARTINEZ SAENZ

A MIS PADRES

MARIA DE LA LUZ Y RAMON

AL DOCTOR ENRICO MARTINEZ SAENZ Y
AL DOCTOR MARTIN HERMANDEZ LUNA
CON RECONOCIMIENTO Y ADMIRACION A
SU EXTRAORDINARIO INTELECTO Y ELEVADO
ESPIRITU.

Mi más sincero reconocimiento a las siguientes personas e instituciones cuya generosa y desinteresada -- ayuda hizo posible la realización de la presente investigación:

Sr. Joaquín García de Laboratorio de Productos Homeopáticos ; Casa García!

Profr. Rafael Zendejas y Profr. Fco. Miguelez-del Depto. de Farmacia de la Fac. de Química.

Dr. Yackaman e Ing. Fco. Ruíz Medina del Depto de Física de Sólidos de la Facultad de Ciencias

Srita. Q.F.B. Hortensia Arriaga de Laborato---rios Cryopharma S.A.

Y en particular a la División de Estudios Superiores de - esta Facultad por haberme brindado la oportunidad de cola**borar** en éste proyecto.

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

CAPITULO I

Resumen Bibliográfico

CAPITULO II

Desarrollo Experimental y Resultados

Pruebas de Impregnación

Análisis Químico

Resultados de Actividad

Microscopio Electrónico

Conformación del Catalizador -

Pruebas de Dureza

CAPITULO III

Conclusiones y Recomendaciones

Diagrama del Proceso de Fabricación

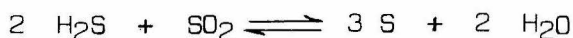
del Catalizador Propuesto

APENDICE

BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

En su forma más conocida, el proceso Claus que consiste básicamente en la recuperación de S elemental a partir del ácido sulfhídrico, se realiza oxidando en un horno, una parte del H_2S , con aire, para convertirlo a SO_2 a temperaturas alrededor de $1000^\circ C$, luego la estequiometría de la corriente gaseosa es regulada de modo que -- ocurra la reacción básica entre el H_2S y SO_2



El catalizador empleado comunmente es la bauxita activada conocida comercialmente como "porocel". Sin embargo se sabe que las bauxitas están compuestas principalmente por gibsita que es el trihidróxido de aluminio y dado que algunas investigaciones reportadas recientemente en la literatura (24) indican que es conveniente sustituir las bauxitas por alúminas tratadas, se ha desarrollado una serie de catalizadores empleando la alúmina (gibsita o bayerita) ya sea activada o adicionando algún promotor, que mejore la selectividad y actividad del catalizador.

Particularmente se encuentra que el Fe impregnado en alúmina produce mejores resultados. Por lo que en el presente trabajo se pretende; por un lado, partiendo de la gibsita efectuar una serie de pruebas de impregnación para preparar diferentes muestras de catalizador del tipo mencionado anteriormente promovidas por el ión férrico, considerando una serie de parámetros como: tiempos de contacto, mezclado, concentración de la solución impregnante, filtrado, secado, calcinado, etc. Se hace --

la variación de uno de ellos dentro de grupos de experimentos, con objeto de definir la influencia de cada uno; sin intentar hacer un estudio riguroso sobre el fenómeno de impregnación se trata de encontrar una técnica simple y reproducible que nos permita obtener un catalizador de actividad superior respecto a la conocida con el porocel.

Se recurre al análisis químico para evaluar el contenido de Fe en las muestras impregnadas y como complemento, otra sección del trabajo comprende estudios hechos con ayuda del microscopio electrónico de barrido, por medio de los cuales se trata de conocer la estructura de las muestras preparadas, a fin de analizar los grados de impregnación alcanzados en los diferentes casos, para que junto con el resultado de un estudio de actividad de cada una de las muestras por separado (27) y el estudio del tratamiento térmico de la alúmina (24); se esté en posibilidad de seleccionar el que presente mejores resultados prácticos.

Por otro lado, una vez conocido el método de preparación más conveniente y sencillo se investigan las condiciones de manejo del sólido para adoptar entre una serie de posibilidades: gránulos, tabletas, cilindros, esferas, la conformación más apropiada que pueda presentar el catalizador, de acuerdo a una serie de condiciones físicas deseables en el sólido y sugerir el equipo adecuado en cada caso, con objeto de proponer finalmente un proceso de fabricación para escalas de producción industrial.

"Es maravilla en nuestra ciencia
que al avanzar en ella,
ya sea en niveles sencillos o complejos,
en lugar de agotar el objeto de nuestro
estudio abramos puertas a cosas lejanas
y a un conocimiento más abundante,
desbordando belleza y utilidad"

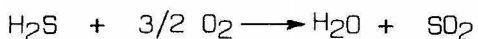
Michael Faraday

CAPITULO I

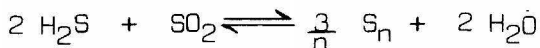
RESUMEN BIBLIOGRAFICO

La reducción del SO_2 a azufre elemental se ha venido efectuando desde hace muchos años, habiendo recibido recientemente mayor atención dada la importancia, por un lado de limitar la emisión de gases contaminantes a la atmósfera y por otro de obtener el azufre que representa una materia prima valiosa; misma que puede ser almacenada fácilmente con muy poca degradación ambiental (1).

La recuperación de S elemental empleando el -- proceso basado en la reacción de Claus, se efectúa (2) -- oxidando inicialmente con aire en un horno a una temperatura aproximada de 1000°C un tercio del H_2S proveniente de diversas fuentes (cracking catalítico, residuo de fraccionación de ligeros, unificado de nafta y destilados medios, etc.), de acuerdo a la siguiente reacción:



A continuación el SO_2 reacciona con el H_2S restante para formar vapores de S, la estequiometría de la corriente gaseosa es tal que la reacción básica se efectúa de la siguiente manera: (2)



Para obtener la máxima recuperación de azufre, la velocidad del aire debe ser regulada de modo que se produzcan las proporciones adecuadas de H_2S y SO_2 , es decir, dos moles de H_2S por cada mol de SO_2 . (2)

El diseño básico de una planta típica para el Proceso Claus puede comprenderse mejor en base a la referencia de las curvas de equilibrio termodinámico para la reacción básica, fig I (ref.3). El grado teórico de conversión es elevado a bajas temperaturas, cae rápidamente y pasa por un mínimo a 560°C, incrementando luego lentamente a temperaturas mayores.

En la región térmica de reacción a 1000°C se obtiene un rendimiento menor al 70%, sin usar catalizador. Agregando que se debe tener cuidado en extinguir rápidamente la mezcla de reacción, de otro modo el rendimiento se reduce por ser la reacción reversible. (3).

Para convertir la mayor cantidad de gases en azufre la termodinámica sugiere operar la unidad catalítica a la temperatura más baja posible por encima del punto de rocío del S, de modo que la velocidad de reacción sea lo suficientemente alta. Generalmente el punto de rocío es el factor limitante puesto que se dispone de buenos catalizadores para alcanzar altas velocidades de reacción (3)

Hasta hace poco tiempo se empleaba comunmente como catalizador para la reacción de Claus, la bauxita activada. Su disponibilidad y economía la hacen atractiva cuando no se necesita optimizar los rendimientos de recuperación del S.

Sin embargo, la bauxita contiene compuestos indeseables de sílice y fierro (3) mezclas que, según investigadores (4) presentan efectos no sinérgicos, de modo que se tienen velocidades de reacción muy bajas, siendo desactivada más fácilmente que los catalizadores de alúmina más recientes (3).

La necesidad creciente de obtener una recuperación de azufre lo más alta posible ha incrementado el impulso de obtener catalizadores más activos, tales como alúmina pura activada y aún catalizadores más sofisticados diseñados para tales necesidades industriales.

Considerando una serie de catalizadores reportados en la literatura para la reducción del SO_2 (5 - 19) se observa que entre los más activos están los que contienen alúmina y elementos de transición, y que la máxima conversión de SO_2 parece ocurrir con aquellos elementos hacia la mitad de la serie de metales de transición de la tabla periódica (1). Los resultados de las investigaciones (4) demuestran que la alúmina pura no es tan activa, así como los metales de transición puros y alúmina no son efectivos solos, pero constituyen los catalizadores más activos cuando están presentes juntos.

En particular las mezclas de alúmina y Fe proporcionan un catalizador extraordinariamente eficiente (4) y en especial cuando el Fe está impregnado en alúmina fig 1,2 (1), exhibe mejores resultados, siendo una pequeña cantidad de Fe como promotor la que ayuda a formar la especie activa. (1)

La reducción del SO_2 puede efectuarse usando una serie de reductores entre los cuales se tienen conocimiento de investigaciones hechas (1,4,20,10,21), por lo que se ha pensado que el mecanismo de catálisis para la reacción del SO_2 empleando H_2S como reductor, proceda de manera análoga como ocurre con el CO.

Khalafalla y Haas (20) efectuaron investigaciones específicamente acerca de la catálisis de la reacción del SO_2 usando CO como reductor, atribuyendo el éxito en el empleo del catalizador $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ a un mecanismo que involucra centros duales, en el cual el SO_2 es quimisorbido preferentemente en la alúmina mientras que el reductor lo es en el Fe, hecho que de muestra el carácter bifuncional del catalizador.

Dado que la quimisorción ha sido considerada generalmente como precursora del fenómeno catalítico, se ha hecho evidente por investigaciones (10) que los grupos --hidroxilo asociados con los centros activos de Brönsted -- presentes en la alúmina son más decisivos en la adsorción del SO_2 que los centros ácidos de Lewis y en base a la -- configuración electrónica del SO_2 puede decirse que es un electrófilo o ácido fuerte de Lewis que por tanto preferirá la parte básica de un centro Brönsted en el catalizador de alúmina, habiéndose llegado a proponer un mecanismo (10) razonable para la quimisorción del SO_2 en un centro nucleofílico.

Otros datos experimentales (21) indican la evidencia cinética de un reactivo intermedio formado que explica de este modo el efecto sinérgico entre Fe y Al_2O_3 , puesto que, por un mecanismo simultáneo en centros activos separados se favorece la formación de la especie-SCO cuya reacción posterior con SO_2 produce S elemental y CO_2 .

Trabajos desarrollados previamente (1) señalan que los experimentos llevados a cabo con catalizador de alúmina impregnada con 2.5 por ciento de Fe han mostrado ser los más efectivos.

Los catalizadores obtenidos por el método de impregnación se preparan (22) agitando el soporte en una -- solución concentrada de la sal catalítica, después de eliminar el exceso de solución, se calienta el catalizador -- para dejar el óxido metálico en el soporte refractario. -- De esta manera, al impregnar un soporte poroso con una -- sal en solución puede presentarse una distribución no uniforme de material activo dentro de un pequeño porcentaje de la superficie; una posible ventaja de tener todo el metal cercano a la superficie es que el factor de efectividad se incrementará para el caso de una reacción muy rápida, puesto que decrece la distancia de difusión promedio-- sin embargo, aún para este caso debería existir una dis-- tribución radial óptima del metal y sería deseable disponer de algún control sobre la distribución (22).

La falta de uniformidad puede ser provocada por una fuerte adsorción del soluto en el soporte; para explicar el fenómeno se han correlacionado los resultados de -- una fuerte adsorción, empleando la teoría de difusión más una adsorción irreversible. La secuencia de pasos en una impregnación es:

- 1.- Transporte desde el seno del líquido a la inter-- fase fluido sólido (superficie externa de la partícula catalítica).
- 2.- Transporte intrapartícula de reactivos dentro -- del catalizador poroso.
- 3.- Adsorción de reactivos en los centros interiores de la partícula catalítica.

4.-Precipitación de reactivos en el soporte catalítico.

Al adsorberse el soluto se forma una película de sólidos saturados a medida que el soluto se difunde -- hacia la partícula y la velocidad de adsorción se encuentran limitada por la velocidad de difusión (22) a través de ésta corteza.

Pruebas realizadas con soportes de baja área -- superficial demuestran que es difícil frecuentemente, obtener una distribución uniforme o reproducible de material activo debido a la transferencia de masa durante el secado. (22)

Uno de los puntos más importantes de los catalizadores para el Proceso Claus es que el área superficial declina con la operación desde rangos de 100-180 m²/g hasta áreas menores de 100m²,/g. Esta declinación en el --- área es causada (3) por envejecimiento hidrotérmico durante una operación normal y por efectos térmicos de regeneraciones, por lo cual se debe conocer la estabilidad del área superficial del catalizador.

Recientemente se dispone de una investigación -- realizada en el Depto. de Catálisis de la Fac. de Química (24) en la cual se describen tratamientos térmicos para -- la activación de la alúmina, donde a la vez que se tiene -- como objeto la creación de centros activos se trata de ob tener los máximos valores de área para el catalizador.

Aún cuando inicialmente, la actividad catalítica sea elevada, ésta disminuye con el tiempo y se torna -- insatisfactoria por alguna o varias razones como son: (3)

- . Envenenamiento por azufre, provocado por la presencia de éste en la superficie catalítica.
- . Formación de sulfatos en la superficie, la cual inhibe fuertemente la conversión. Este tipo de envenenamiento es la principal razón para la pérdida de actividad.

En la tabla a continuación, se puede apreciar el efecto relativo en la conversión de catalizadores de área disminuida, comparando para diferentes muestras que fueron calcinadas bajo idénticas condiciones (3) y luego sulfatadas.

	Cat. S-501	Alúm. Activ.	Co-Mo	Bauxita
Area original	195	310	270	184
Area disminuida	124	134	44	96
% sulfatos formado	7.4	3.6	4.8	4.1

Los catalizadores mostrados marcan diferencias en cuanto a estabilidad térmica.

C A P I T U L O II

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Como se mencionó anteriormente, los catalizadores que fueron preparados impregnando la alúmina con el ión férrico, son los que reportan mejores resultados.

En base a esta información, el primer intento en este trabajo fue efectuar impregnaciones de Fe en Al_2O_3 dentro del rango comprendido entre 2 a 3%.

Para esto se hizo un análisis de las variables que intervienen en este aspecto, considerando que los parámetros a manejar serían: tipo de sal férrica, disolvente, concentración de la solución impregnante, temperatura de impregnación, cantidad de solución, estado de la alúmina, tiempo de contacto, filtrado, temperatura y tiempo de secado, temperatura y tiempo de calcinado. Habiendo fijado como sal férrica $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ reactivo analítico, temperatura de impregnación la ambiental y agua como disolvente; se procedió a formar grupos de experimentos dentro de los cuales se haría variación de uno de los demás parámetros para apreciar el efecto que tiene cada uno de ellos sobre las impregnaciones.

Para los primeros tres grupos de experimentos, se preparó una solución de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ al 5% (Apéndice)- y partiendo de la alúmina original* se obtuvieron las siguientes muestras:

*Trihidróxido de aluminio (gibsite), según ref.(24)

I GRUPO

IMPREGNACION CON AGITACION MECANICA

Técnica: A 50 g. de alúmina en un matraz, agregar 100 ml. de solución al 5%, sometiendo a la agitación-mecánica; de este modo se prepararon tres muestras para 10', 20' y 30' de contacto. A continuación filtrar al vacío y secar en la estufa durante una hora a 97°C.

Posteriormente calcinar en la mufla a 450°C por una hora.

II Grupo

IMPREGNACION POR PASO DE SOLUCION

Técnica: A 50 g de alúmina colocados en un embudo bückner montado sobre un kitasato conectado a vacío, -- agregar 100 ml de la solución al 5%, abrir la llave de -- vacío y efectuar la impregnación mediante sucesivos llenado y vaciado sobre el lecho de partículas, pasando la misma solución. Se prepararon así tres muestras para 10', -- 20' y 30' de operación. Secar en la estufa las muestras -- y calcinar a 450°C una hora.

III Grupo

IMPREGNACION AL VACIO

Técnica: Efectuar el vacío sobre 50 g de alúmina en un erlenmeyer, durante 30 min., a continuación cerrar el vacío y abrir la llave de paso de la solución impregnante al 5% aplicando agitación magnética simultánea, dentro del matraz. Por este método se obtuvieron tres --- muestras, para 10', 20' y 30' de contacto con la solución.

Filtrar al vacío, secar en la estufa y calcinar como anteriormente.

Para conocer el grado de impregnación obtenido, se recurrió al análisis químico (Apéndice) a fin de determinar el porcentaje de Fe en las muestras, los resultados se muestran en la tabla 1.

	I AGITACION MECANICA % Fe	II PASO DE SOLUCION % Fe	III IMPREGNACION AL VACIO % Fe
10'	1.14	1.12	1.40
20'	1.24	0.91	1.78
30'	1.55	1.10	1.80

TABLA I

Los resultados obtenidos nos dan información -- sobre los efectos de mezclado, vacío y tiempos de contacto; en vista de no haber sido satisfactoria la cantidad -- de Fe para nuestros fines, a continuación se optó por modificar el parámetro, concentración de la solución impregnante.

IV Grupo

Se preparó una serie de soluciones al 5%, 10% y 15% de concentración.

Técnica: A 50 g de alúmina en un erlenmeyer --- agregar 100 ml de solución al 5%, 10% o 15%, someter cada

muestra a la agitación magnética, durante un tiempo de contacto de 3 horas.

Filtrar, secar y calcinar de la forma acostumbrada.

Los resultados del análisis químico fueron:

	IV Grupo
	% Fe
5 %	2.3
10 %	2.7
15 %	3.5

TABLA 2

Definitivamente se observa que el efecto de la concentración es muy importante, ya que el tiempo de contacto fue igual en los tres casos.

V Grupo

A continuación se probó con la solución al 15% para tres casos diferentes, en los dos primeros se desea conocer la influencia del tiempo de contacto, para lo cual se prepararon dos muestras, con 30' y 60' respectivamente y en el tercer caso se desea conocer el efecto del vacío previo sobre las partículas. Con este fin se obtuvieron tres muestras cuyos análisis químicos se indican en la tabla 3.

V Grupo		
		% Fe
30 ' contacto		2.3
60 ' contacto		3.4
30' vacío	30 ' contacto	3.1

TABLA 3

De lo anterior se desprende que es mejor prolongar el tiempo de contacto con la solución agitada simplemente, ya que resulta más costoso operar con equipo al vacío, por otro lado, siendo ambos tiempos totales equiva--lentes, se observa mayor impregnación en el primer caso.

VI Grupo

Para esta experiencia, el parámetro a variar -- fue, el estado de la alúmina considerando que en los grupos anteriores se trabajó con alúmina original, esta vez se efectuaron impregnaciones sobre alúmina activada, que fue preparada (24) calcinando durante 30 min. a 450°C. -- Las soluciones impregnantes se usaron al 5% y 10%, apli--cando vacío previo sobre las partículas de Al_2O_3 durante 30 min., seguido por 30 min. de contacto con la solución y agitación magnética. El análisis de las muestras reveló los siguientes resultados.

VI Grupo		
		% Fe
Sol. 5%		0.99
Sol. 10%		1.92

TABLA 4

Como puede apreciarse, la técnica anterior ofrece impregnaciones muy bajas para nuestros propósitos; posteriormente tratarán de ser analizadas las razones por las que se presenta este tipo de resultados, a la luz de observaciones realizadas con ayuda del microscopio electrónico.

VII Grupo

En vista de que la preparación de éste catalizador a nivel laboratorio está proyectada para dirigir su aplicación a escala industrial, se trata de simplificar ésta lo más posible con objeto de hacer económico el proceso de fabricación.

Por los experimentos realizados en los grupos anteriores se ha visto la influencia de una serie de factores como son concentración de la solución, tiempo de contacto, mezclado, etc. Al planear este grupo de experimentos se pensó en eliminar en lo posible una serie de pasos intermedios que, como el vacío previo sobre las partículas aumentaría el costo del proceso.

Con este objeto, se procedió a adicionar al soporte la cantidad precisa de ión férrico para obtener la relación requerida de $2.5\text{g Fe} / 100\text{g Al}_2\text{O}_3$. Esto se logró mediante la impregnación con una solución de una alta concentración; en tales condiciones se evitó la operación de filtrado y no fue necesario dejar un cierto tiempo de contacto, puesto que la solución es absorbida inmediatamente por la alúmina; pudiendo secar el lodo inmediatamente.

Cabe señalar que éste metodo de impregnación -- permite solamente el llenado de los poros de la alúmina.

A fin de poder manipular nuestro catalizado preparado por cualquiera de los métodos ya descritos y efectuar las pruebas de actividad en el reactor ha sido necesario peletizarlo, para lo cual se hizo una investigación para conocer las condiciones necesarias para el aglomerado del polvo, entre las cuales se encontró que la alúmina necesita de un agente aglutinante así como un lubricante, de información reportada en la literatura (26) se tomó -- almidón de maíz para el primero y ácido esteárico para el segundo, tales compuestos presentan la ventaja de ser descompuestos durante el calcinado en H_2O y CO_2 .

La peletización se realizó incorporando el aglutinante como solución a una concentración de 5% mediante una granulación húmeda a un tamaño aproximado de 14 ma---llas.

Después de secar el granulado se incorporó el - lubricante en una proporción aproximada al 1%, quedando - el granulado en condiciones para pasar directamente a la peletizadora. Posteriormente las tabletas obtenidas fueron reducidas a un tamaño comprendido entre 14 y 20 ma---llas y en estas condiciones, efectuada la calcinación a - 450°C por una hora a fin de activar el catalizador.

Una vez preparada una serie de catalizadores -- se estuvo en posibilidad de evaluar la actividad de las - muestras, lo cual fue objeto de una investigación paralela efectuada en el Depto. de Catálisis de la Fac. de Química (27).

En la tabla 5 se muestra la serie de catalizadores viables de acuerdo al grado de impregnación obtenido, indicando cuáles de ellos fueron sometidos a pruebas de actividad.

A continuación, en las gráficas proporcionadas (27), puede apreciarse que el catalizador muestra B, cuya composición es de 2.5% Fe exhibe un notable comportamiento.

Microscopio Electrónico (Scanning Electron Microscope).-

Entre los instrumentos auxiliares de la investigación de sólidos, éste ha tenido gran impulso recientemente, a raíz del conocimiento de que dicha técnica puede revelar detalles considerables de la topografía de los sólidos en general y por consiguiente de los catalizadores de importancia industrial; por lo que fue empleado en el estudio de las características particulares de los diferentes catalizadores preparados.

Se muestran a continuación las microfotografías obtenidas con el S.E.M. de los catalizadores indicados en la tabla 5, antes y después del calcinado (fig. II-1 a II-18).

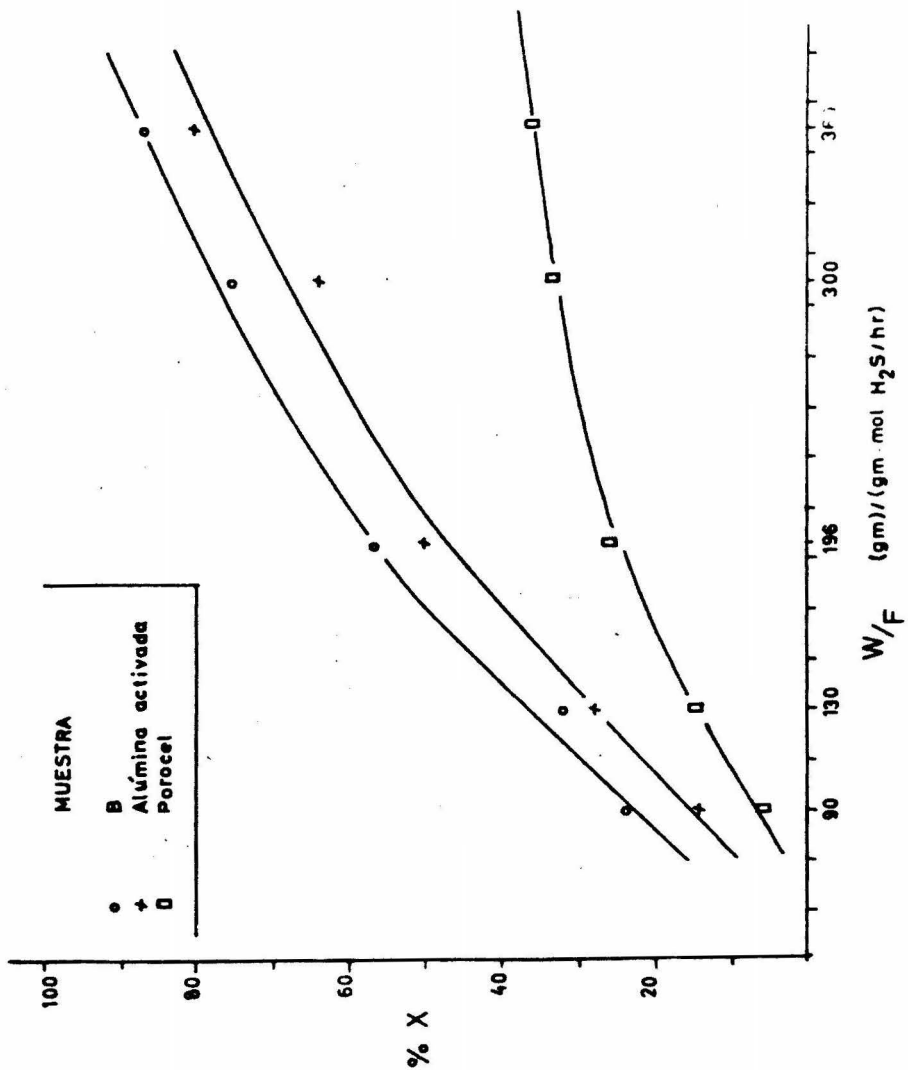
Los resultados de las observaciones son los siguientes:

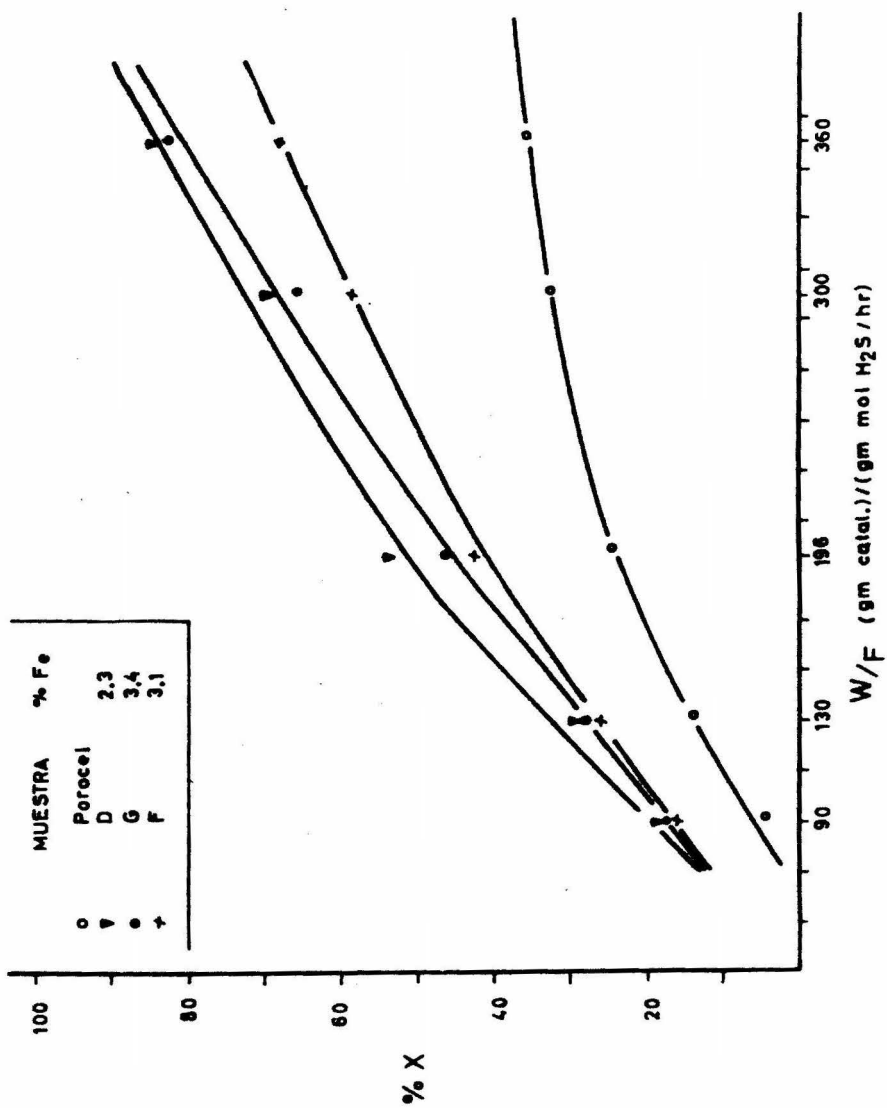
- 1.- Fig. II-1 Fig. II-2 Reducción en el tamaño de partícula en alúmina pura calcinada, correspondiente a recristalización efectuadas durante la transformación de gibsita a boehmita por deshidratación

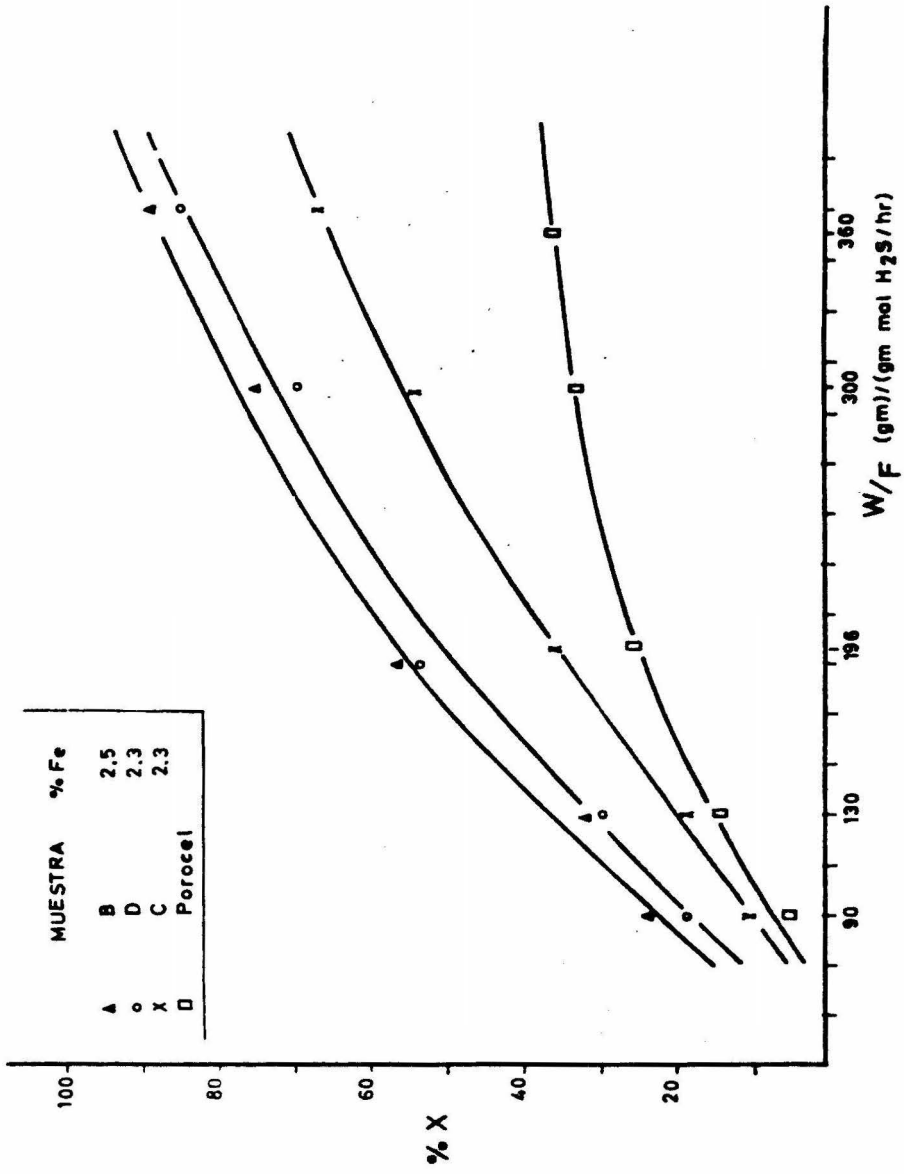
Muestra	% Fe	Conc.Sol.Impr.	t.contacto	t.vacío previo
A	1.24	5%	20'	-
B	2.5*			
C	2.3	5%	3 hr.	-
D	2.3	15%	30'	-
E	2.7	10%	3 hr	-
F	3.1	15%	30'	30'
G	3.4	15%	60'	-
H	3.5	15%	3 hr.	
I	Al_2O_3 pura			

* Preparado con técnica llenado de poros

TABLA 5







- 2.- Fig.II-2, Fig. II-1 Tendencia a uniformizar el tamaño de los cristales y desaparición - de poros grandes.
- 3.- Fig.II-3 Impregnación efectuada al vacío sobre alúmina activada. Se observan dos tipos de cristales diferentes. Los cristales blancos correspondientes al Fe, están depositados en la superficie externa. Existen cristales pequeños aislados pero también aglomeraciones de los mismos.
- 4.- Fig.II-4, Fig.II-5 Muestra impregnada al vacio con solución al 15%. Las manchas blancas indican la presencia de Fe, disminuye - la tendencia a la aglomeración.
- 5.- Fig.II-6 La muestra calcinada presenta muy pocas diferencias, a éste nivel de amplificación no hay contraste entre Fe y alúmina. La repartición y forma de cristales es uniforme.
- 6.- Fig.II-7 La observación de un macroporo -- indica la penetración de sólo una aguja de FeCl_3 , no hay más indicios de impregnación-dentro del poro.
- 7.- Fig.II-8, Fig.II-9 Comparando Al_2O_3 pura - calcinada con Al_2O_3 impregnada al vacío y - calcinada se observa una repartición uniforme de la sal en el soporte, prefiriendo los cristales de Fe_2O_3 incrustarse en las hendiduras intercristalinas de la alúmina. En -- éste caso ambas microfotografías muestran -

el mismo nivel de amplificación.

- 8.- Fig.II-10, Fig.II-11, Fig.II-12 La impregnación de alúmina sin calcinar, efectuada con solución al 15% para elevados tiempos de contacto indica que el FeCl_3 se deposita como costras en la superficie del soporte.- Se puede apreciar una buena precipitación.
- 9.- Fig.II-13, Fig.II-14 Muestra preparada por el Método de llenado de poros. Aparentemente se aprecia una impregnación defectuosa, debido probablemente a que no hay verdadera precipitación del Fe.

En la misma muestra ya calcinada Fig.II-15,II-16 se observa igual que anteriormente un reacomodo y uniformización de cristales.

- 10.- Fig.II-17, Fig.II-18 Muestra preparada impregnando al vacío sobre alúmina activada, para un tiempo de contacto de 30'. A éste nivel de amplificación es posible apreciar una impregnación muy buena de la alúmina, puesto que las costras de FeCl_3 recubren -- uniformemente la superficie de los cristales de alúmina.

Por el estudio realizado con el S.E.M. puede señalarse, comparando las muestras preparadas al vacío, por un lado con alúmina original y por otro con alúmina activada que se presentan diferencias significativas en cuanto a la cantidad de Fe impregnada, para tiempos de contacto equivalentes; si bien la concentración de las soluciones no fue la misma, la alúmina activada presenta mucho -

menor impregnación debido a que durante el proceso de --- activación se produce un reacomodo en la red cristalina -- junto con una disminución notable en el tamaño de los poros, como se apuntó anteriormente lo cual representa una dificultad para la difusión de la solución hacia la superficie interna del soporte, provocando que la sal quede de positada sólo en la parte más externa del catalizador.

Sin embargo, no obstante que las microfotogra-- fías indican una mejor impregnación particularmente en -- las muestras preparadas al vacío (3.1% Fe) y con Al_2O_3 - activada impregnada (1.92% Fe); Los resultados del estudio de actividades indican que el catalizador con 2.5% -- Fe presenta un mejor comportamiento en la práctica. Esto puede deberse al hecho que se señala arriba, en el punto- (9), o sea que durante la calcinación existe un reacomodo del $FeCl_3$, de tal manera que se distribuye so bre la superficie, o bien, que la concentración de Fe en la muestra que según el S.E.M. fue la mejor impregnada, - resulta demasiado alta para favorecer la reacción. Esta - última hipótesis se probará próximamente preparando mues- tras impregnadas en la misma forma pero con diferentes -- composiciones de Fe, para definir la importancia de éste- parámetro sobre la actividad.

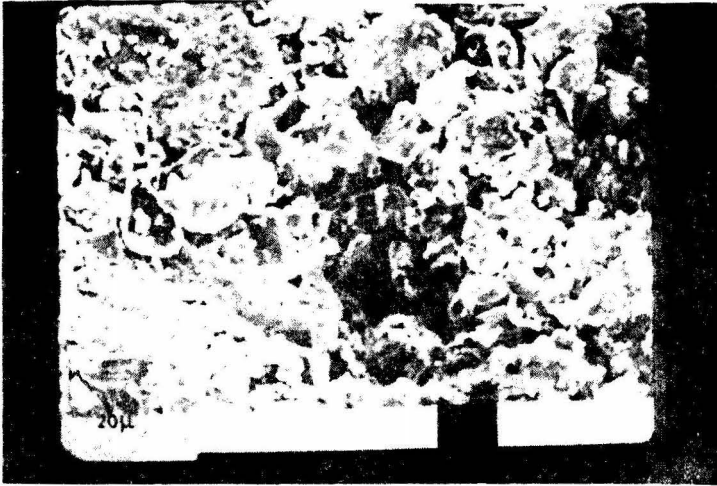


Fig. II-1 Alúmina pura, sin calcinar



Fig. II-2 Alúmina pura, calcinada

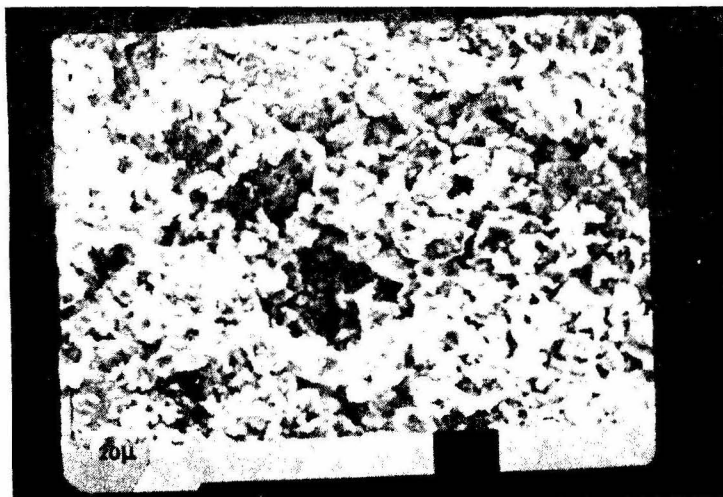


Fig. II-3 Al₂O₃ impregnada con 1.92% Fe

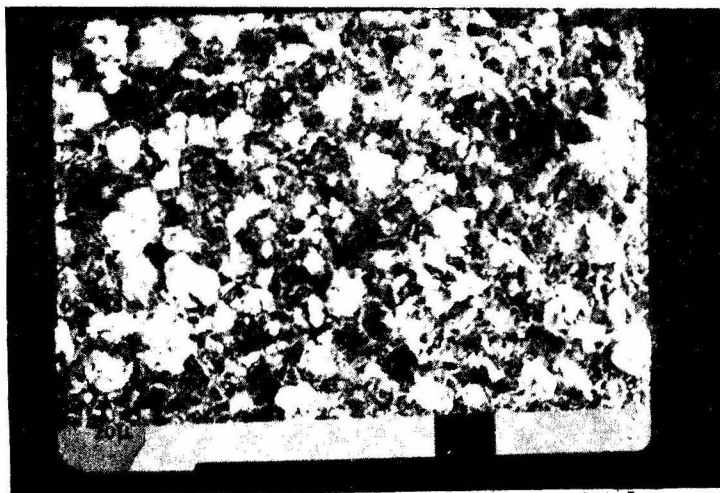


Fig. II-4 Impregnación 3.1% Fe, sin calcinar

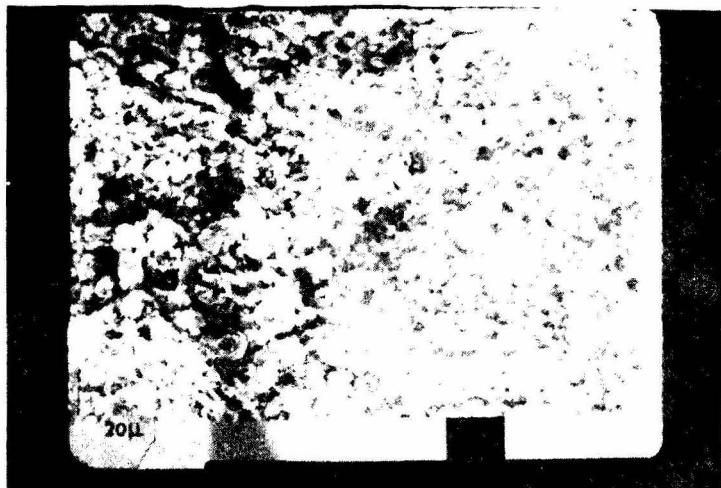


Fig. II-5 Impregnación 3.1% Fe, sin calcinar



Fig. II-6 Impregnación 3.1% Fe, calcinada

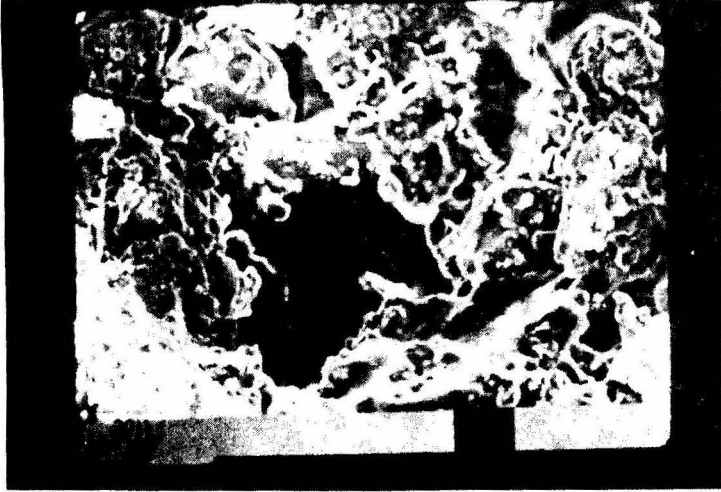


Fig. II-7 Impregnación 3.1% Fe, sin calcinar

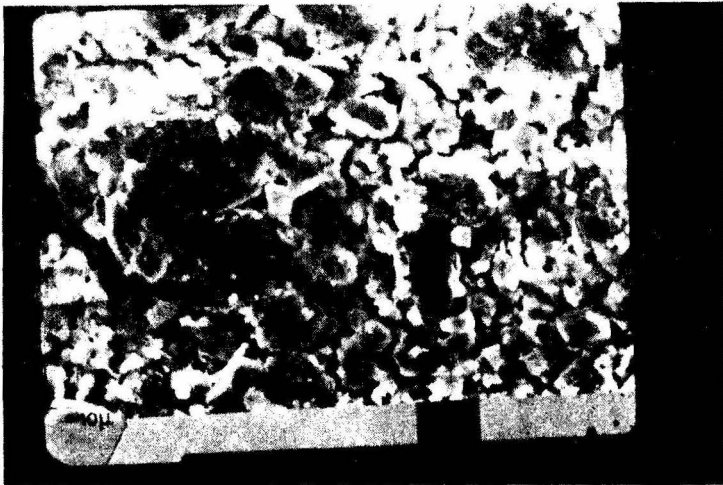


Fig. II-8 Impregnación 3.1% Fe, calcinada



Fig. II-9 Alúmina pura, calcinada



Fig. II-10 Impregnación 3.4% Fe, sin calcinar

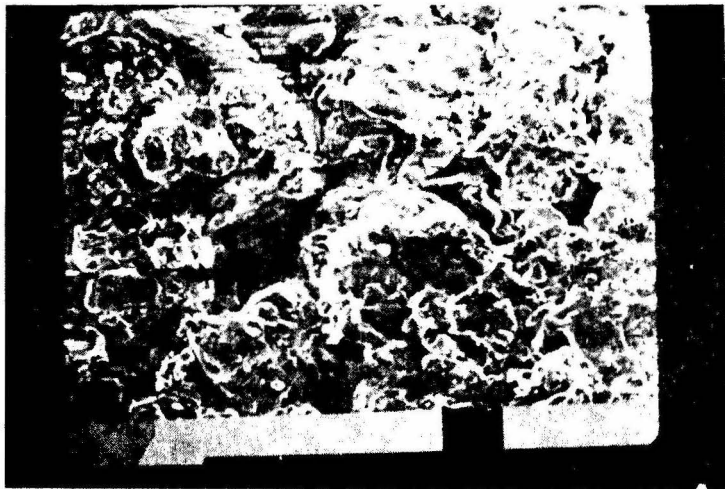


Fig. II-11 Impregnación 3.4% Fe, sin calcinar

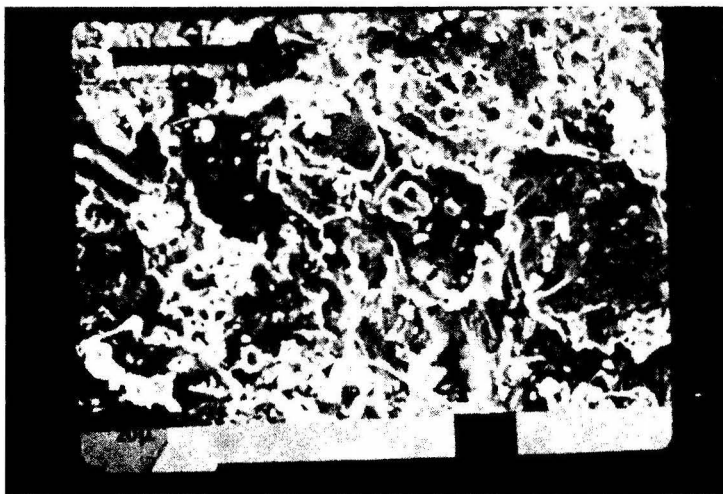


Fig. II-12 Impregnación 3.5% Fe, sin calcinar

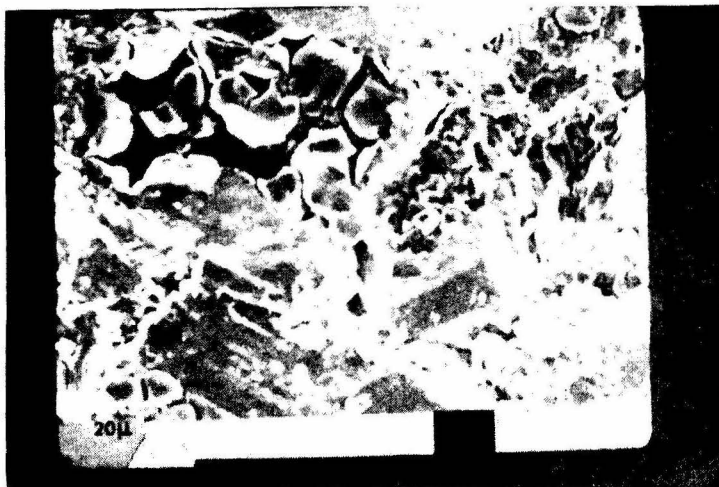


Fig. II-13 Impregnación 2.5% Fe, sin calcinar



Fig. II-14 Impregnación 2.5% Fe, antes calcinado

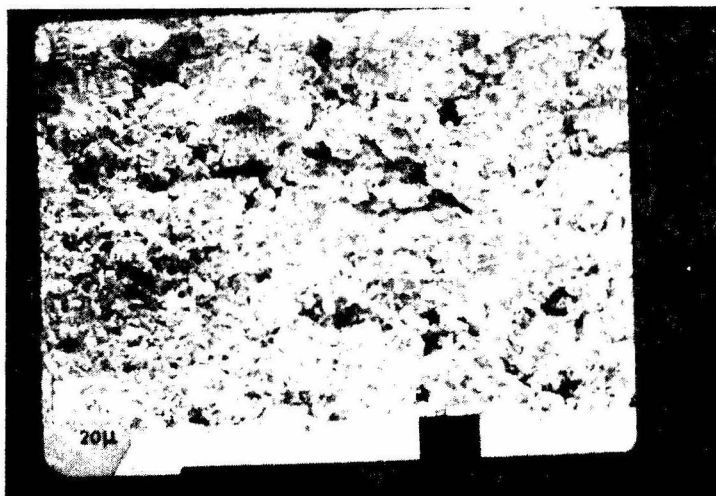


Fig. II-15 Impregnación 2.5% Fe, calcinada.

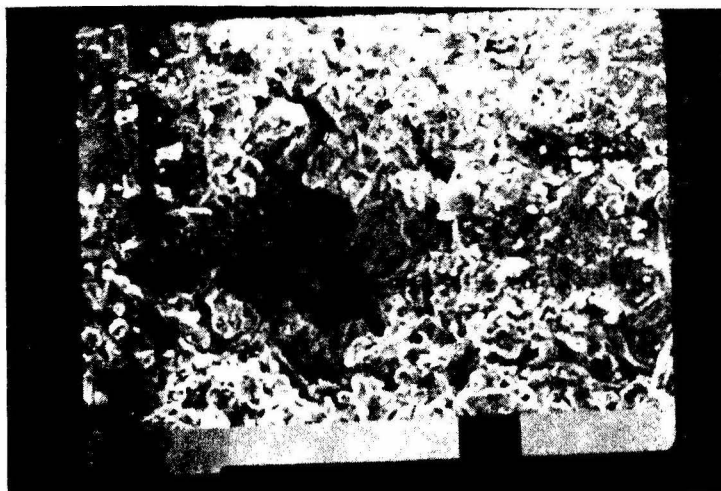


Fig. II-16 Impregnación 2.5% Fe, calcinada



Fig. II-17 Al_2O_3 activada, impregnada, 1.92% Fe



Fig. II-18 Al_2O_3 activada, impregnada, 1.92% Fe

Conformación del Catalizador.

Las etapas usuales en la preparación de un catalizador son: preparación del agente químicamente activo, conformación según la estructura adecuada y por último activación.

Los catalizadores comerciales pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, tabletas y esferas. Ya anteriormente en la etapa de preparación para manejo en el reactor de laboratorio se trabajó con tabletas y también se mencionó que para obtener un granulado de resistencia mecánica aceptable es necesario compactar en tabletas la alúmina y posteriormente reducir esas tabletas mediante ruptura o corte al tamaño deseado. Las preparaciones en tableta o granulado presentan el inconveniente de requerir de una serie de operaciones intermedias como --- aglomerado, tamizado, secado, compactación y posterior reducción en caso necesario, lo que, para nuestro caso resulta poco práctico así como más costoso en consecuencia para efectos de producciones elevadas.

Como se sabe, el catalizador en polvo, se emplea preferentemente para trabajar en lechos fluidizados; por lo que el uso de catalizadores en gránulos o tabletas ha tenido mucho mayor demanda, debido a lo cual es deseable hallar una forma económica para producciones de éste tipo.

Se ha demostrado (28), que para la manufactura de diversos catalizadores el proceso extrusión ha probado ser el menos costoso, proporcionando una mejor condición física para el sólido.

Generalmente, los material catalíticos mezclados con agua para formar una pasta dura son extruídos en forma de varillas y luego cortados en cilindros. El diámetro de las varillas varía según las dimensiones del cilindro o gránulo que se desee. Los gránulos así cortados pasan al secador donde adquieren la textura y dureza deseadas para su manipulación y empaque dentro de las unidades catalíticas sin formación excesiva de finos.

La operación de extruído es relativamente simple y se efectúa generalmente en un extrusor de tornillo.

El tornillo alimentador, cilindro y matriz deben estar contruídos de materiales que no sean afectados por cualquiera de los componentes del catalizador o por el agua puesto que una pequeña contaminación sería suficiente para modificar las propiedades del catalizador.

Como una variante del proceso anterior, Wiltheford (29) y otros autores (30), descubrieron que, las masas esféricas de catalizador presentan resistencia superior a la atrición, reducen las caídas de presión evitando canalizaciones dentro del reactor, minimizan la formación de finos y poseen propiedades físicas controladas.

De acuerdo al mencionado proceso, la preparación de las partículas de la forma, tamaño y dureza deseadas, se efectúa extruyendo el material para formar cilindros, que tengan plasticidad necesaria para ser deformados, dando la forma esférica al colocar tales cilindros en un medio fuido y someterlos a fuerzas centrífugas que básicamente formen los cuerpos esféricos y secando luego las partículas para obtener sustancialmente esferas compactas.

En opinión de dichos autores, es posible, mediante este proceso llevar un control sobre las propiedades físicas como área superficial, volumen y diámetro de poros, etc.

Experimentalmente, en el laboratorio se efectuó la preparación de extruído así como de esferas para conocer las ventajas y desventajas que presenta prácticamente cada uno de los procesos.

EXTRUIDO.- Se prepara el catalizador por el método de llenado de poros. Como se sabe, por las experiencias de tableteado, se requiere un aglutinante y un lubricante. Dado que las tabletas son compactadas en seco, es posible emplear ácido esteárico como lubricante, pero, -- puesto que la extrusión se hace por vía húmeda, se recomienda emplear otro tipo de aglutinante que a su vez tenga las propiedades necesarias de lubricación, como con el Amigen o el carbowax, que se adicionan a la pasta catalítica, homogeneizando para distribuir perfectamente.

Para información más precisa sobre el aglutinante conveniente, consultar referencias (35) en ad.

Dicha pasta se alimenta directamente al extrusor y los filamentos obtenidos son cortados a un tamaño -- adecuado, secados y calcinados como se acostumbra.

ESFERAS.- El catalizador preparado como se indica anteriormente es aglutinado y extruído de la misma manera, luego cortado y los cilindros húmedos son colocados directamente en un bombo giratorio con una velocidad de -- rotación adecuada para que los gránulos giren y no se -- aglomeren entre sí, este equipo está acondicionado para -- funcionar a su vez como secador, por lo que, después de --

una hora aproximadamente es posible calcinar directamente las esferas obtenidas.

Una vez disponibles las formas comerciales más usuales: tableta, granulado, extruído y esfera, se efectuaron pruebas del tipo conocido para medir la dureza de tabletas en muestras de cada grupo. Los resultados mostrados a continuación indican el valor promedio de una serie de determinaciones. Sabiendo que la escala del aparato es de 0 a 15 en Kg. y que la dureza más usual comercialmente es de 5.

	Vertical	Horizontal
Extruído	5	6
Esferas	6.5	6.5
Tabletas	5.5	
Granulado	5	

TABLA 6

De la tabla anterior puede apreciarse que las esferas presentan resistencia superior.

C A P I T U L O I I I

C O N C L U S I O N E S

A partir de los datos experimentales obtenidos se puede señalar lo siguiente:

1.- De acuerdo con los resultados de actividad que se reportan en otro trabajo (27), la muestra que presenta mejores características corresponde a la impregnada con solución saturada de FeCl_3 , agitación simple y presión atmosférica, para obtener un contenido de 2.5% de Fe.

2.- El resultado anterior concuerda con lo reportado por Khalafalla et al (1), con respecto a la concentración adecuada de Fe, así como el método de preparación empleado.

3.- Una vez investigada en la literatura la reducción del SO_2 con CO usando el catalizador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$, reacción cuyo mecanismo ha sido establecido por otros autores; se ha pensado que la reducción con H_2 proceda de manera similar, por analogía, en consecuencia se recomienda iniciar un estudio tendiente a tratar de probar tal suposición.

4.- Fue iniciado un estudio sobre centros activos basado en el principio de selectividad que presenta el catalizador, por el cual el SO_2 es quimisorbido en la alúmina y el CO en el Fe. Por lo que es posible, dada la adsorción específica del CO o del O_2 (34), sobre el Fe -- efectuar quimisorciones con alguno de estos gases, con objeto de tratar de establecer la distribución de material activo en la superficie del catalizador. En vista de lo-

cual, se recomienda continuar dicho estudio complementario.

5.- Las fotografías obtenidas con el S.E.M. indican que la mejor impregnación, en cuanto a distribución y uniformidad de cristales de Fe sobre la alúmina, corresponde al método que utiliza vacío, solución al 15% de FeCl_3 y un tiempo de contacto de 30 minutos, obteniéndose un catalizador cuyo contenido es de 3.1% de Fe.

6.- A partir de lo señalado anteriormente en los incisos 1 y 5 aparentemente existe una incongruencia, sin embargo los resultados sugieren que es conveniente probar la serie de muestras ya preparadas con la técnica de impregnación por llenado de poros, para establecer una comparación con las muestras que fueron preparadas como se indica en la tabla 5.

Las muestras a probar poseen una composición que varía desde 2.3 a 3.4% el contenido de Fe. De este modo será posible definir la efectividad tanto en la técnica de preparación como en el contenido de Fe más conveniente.

7.- Una conclusión de carácter general derivada del Capítulo II es con respecto a la impregnación de la alúmina con solución de FeCl_3 , donde los resultados indican que el parámetro más importante en la impregnación es la concentración de la solución; puesto que utilizando concentraciones de FeCl_3 acuoso al 15%, se requiere comparativamente menor tiempo de contacto para lograr una impregnación adecuada. Este resultado es de gran importancia para el-

desarrollo del proceso a escala industrial pues permite utilizar equipos más pequeños.

8.- Por el estudio realizado con el S.E.M., pueden observarse diferencias significativas en cuanto a la cantidad de Fe impregnada sobre alúmina original y alúmina activada, para tiempos de contacto equivalente. La impregnación sobre ésta última es mucho menor debido al tamaño de poros que es considerablemente menor por lo cual se presenta una gran resistencia a la difusión de la solución impregnante hacia el interior de los mismos.

9.- Después de experimentar con tableteado y extrusión como alternativas para compactar la alúmina impregnada, se optó por la segunda alternativa dada la mayor facilidad de la operación así como la versatilidad que presenta con respecto a la forma de catalizador en pastillas, ya que es posible, después de la extrusión obtener cilindros o esferas con relativa facilidad.

10.- La producción de esferas puede lograrse en un secador centrífugo al que son alimentados los cilindros extruídos húmedos y cortados al tamaño deseado. Con objeto de obtener con mayor facilidad la forma esférica se recomienda que el largo del cilindro sea equivalente al diámetro del mismo.

11.- Se efectuaron pruebas estándar de dureza para tabletas, granulados, cilindros extruídos y esferas, preparados por los métodos adoptados en este trabajo y se observó que las esferas muestran mayor resistencia mecánica.

12.- A partir de las conclusiones mencionadas, podemos sugerir una secuencia de operaciones y condiciones de trabajo para preparar un catalizador de alúmina -- llevando Fe como promotor, el cual puede ser utilizado para el proceso Claus de obtención de azufre, a partir de gases contaminantes.

La figura III-1, muestra un diagrama de flujo - preliminar del proceso de fabricación del catalizador que sugerimos.

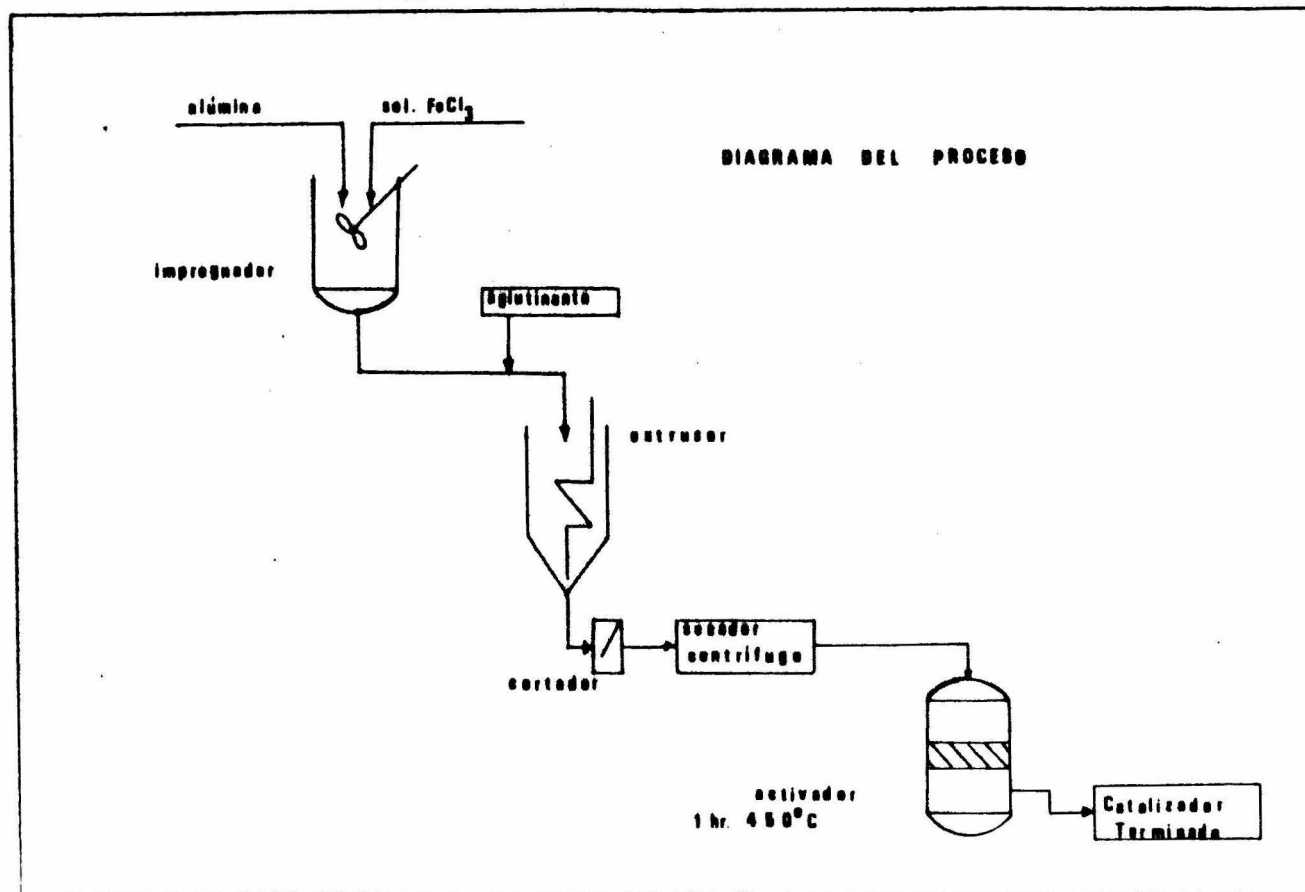


Figura III-1

S. C. R. S.

A P E N D I C E

Determinación del Fierro (31)

Preparación de la Muestra.- Se transfieren aproximadamente 2 o 2.5 g de la muestra que contiene fierro a un pesa-substancias. Se seca la muestra en una estufa a 110°C durante una hora aproximadamente.

Se pesan exactamente, con aproximación de una décima de miligramo, porciones de la muestra seca en cada uno de 3 erlenmeyer de 500 ml. Cada porción pesada de la muestra ha de contener 0.2 a 0.22 gramos de Fe.

Se agregan 10 ml. de agua destilada y 10 ml. de HCl concentrado (12 F) a cada matraz y se calienta cada mezcla suavemente sobre un mechero. Si la muestra se disuelve fácilmente, se procede al ajuste del estado de oxidación del fierro. Sin embargo, si la muestra no se disuelve con facilidad, se hierve la solución hasta dilución de la muestra, conservando el volumen de la solución en 20 a 25 ml., por adición de HCl 6 F.

Se prosigue la ebullición hasta que no queden partículas sólidas densas oscuras. Para el caso de este catalizador se encontró que la alúmina resulta insoluble en HCl, por lo que fue necesario separarla mediante filtración una vez disuelto el Fe en la solución.

Ajuste del estado de oxidación del fierro.- Trátase cada una de las soluciones de la muestra por separado hasta la valoración final.

Uso del Cloruro estanoso.— Se calienta la solución de la muestra a ebullición sobre un mechero y se agrega cloruro estanoso 0.5 F gota a gota mientras se hace girar el matraz hasta que justamente desaparezca el color del Fe --- (III) amarillo, se agregan entonces una o dos gotas más de la solución de SnCl_2 .

(Preparación de la solución 0.5 de SnCl_2 : Se disuelven 110 g. de SnCl_2 en 250 ml. de HCl (12 F). Se diluye la solución a 1 lt. con agua destilada).

Se enfría la solución a temperatura inferior -- a 25°C y se agregan en una vez 10 ml, de solución 0.18 de cloruro de mercurio.

(Preparación de la solución de cloruro de mercurio: Disolver 50 g de HgCl_2 en un litro de agua destilada)

Ha de formarse un precipitado blanco. Al cabo de 2 o 3 min (pero no más tiempo), se agregan 200 ml de agua destilada y se procede a la valoración, después de la adición del indicador a la solución de fierro (II)

(Preparación del indicador: Reactivo de Zimmermann-Reinhardt Disolver 70 g. de $\text{Mn SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 500 ml, de H_2O destilada 125 ml de H_2SO_4 (18 F)

125 ml de H_2PO_4 (85 a 100%). Diluir la mezcla de los tres ingredientes a un litro).

Agregar a cada muestra 25 ml, de reactivo de -- Zimmermann-Reinhardt y valorar con solución de permanganato potásico 0.02 F estándar, hasta la aparición de un color rosa que persista durante 30 seg. aproximadamente.

(Preparación de la solución de permanganato potásico: Disolver 3.160 g de KMnO_4 en un litro de H_2O destilada).

Cálculos: Fórmula empleada

$$\frac{V(\text{ml. FmnO}_4) \cdot F(\text{KMnO}_4) \cdot \text{meq Fe}_2\text{O}_3}{\text{peso muestra}} : 100 = \% \text{ Fe}$$

Preparación de la Solución de FeCl_3 al 5% (32), (33)

Una disolución de FeCl_3 al 5% contiene 5 g. -- de FeCl_3 en 100 g. de disolución. Partiendo del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que tiene un peso molecular de 270.32 y puesto que -- el FeCl_3 tiene un P.M. de 162.32, puede establecerse la -- siguiente relación:

$$\begin{array}{l} 162.32 \text{ g de FeCl}_3 \text{ están en: } 270.32 \text{ g de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ 1 \text{ g de FeCl}_3 \text{ estará en: } \quad x \text{ g de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Donde $x = 1.665$ g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

y 5 g. de FeCl_3 están en:

$$(5) (1.665) = 8.325 \text{ g de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

La solución se prepara disolviendo

8.325 g en 91.675 g de H_2O dest. = 100 g solución

B I B L I O G R A F I A

- 1.- L.A. Haas., T.H. Mc. Cormick and S.E. Khalafalla Acti
vi
ty Patterns in the Catalytic Reduction of SO_2 on -
some Transition Elements in Alumina. Bureau Mines ---
Rept. of Inv. 7647
- 2.- Basic Design Specifications. Sulfur Recovery Unit Ma-
dero Refinery. Dec. 1966.
- 3.- M.J. Pearson. Developments in Claus Catalytic. Hydro-
carbon Processing. Feb. 1973
- 4.- Khalafalla, S.E., E.F. Foerster, and L.A. Haas. Cataly-
tic Reduction of Sulfur Dioxide on Iron-Alumina Bifun-
tional Catalysts. Ind. and Eng. Chem., Prod. Res. and
Devel., V.10 1971 p. 133-37
- 5.- Barea J. The Reduction of SO_2 . Ion (Spanish) V.18, 1958
pp. 424-431.
- 6.- Bechman J.W. Purifying SO_2 Containing Gases.
U.S. Pat. 2,090,828, Aug. 24, 1937.
- 7.- Doumeni, R.F., R.F. Dury and W.E. Bradley. Recovery of
Sulfur From SO_2 in Waste Gases. Ind and Eng. Chem. V.
36, 1944 pp. 329-332.
- 8.- Ishiwara T. Kichizo Niwa and Toshio Ito, Sulfur Making
by the Catalytic Reduction of Roasting Gases with -
Blast-Furnace Gas. Sci. Rept. of Res. Int. Tohoku ---
Univ. Sendai, Japan, Ser. A, v. 3, 1951, pp. 397-406

- 9.- Katz, M. and R.J. Cole Recovery of Sulfur Compounds-
from Atmospheric Contaminants. Ing. and Eng. Chem. -
v.42,1950 pp. 2258-2269.
- 10.- Khalafalla S.E. and L.A. Hass. Active sites for Ca-
talytic Reduction of SO_2 with CO on Alumina. J. Cata-
lysis, v.24,1971,, pp. 115-120.
- 11.- Krause A., The Catalytic Reaction Between COS and --
 SO_2 . Bull. de ' Academic Polonaise des Sciences, ---
v.8,1960, p 439.
- 12.- Lenander, N.E. Production of Elemental Sulfur From -
Gaseous Sulphur Compounds. U.S.Pat. 1,904,482, Apr.-
18,1933
- 13.- Lepsoe, R. Chemistry of Sulfur Dioxide Production,-
Thermodynamics. Ind. and Eng. Chem v.30,138,pp.92--
100
- 14.- Munro, A.J.E. and E.G. Masdin. Atmospheric Pollu---
tion: A Study of de Method of Desulphurizing Fuel --
Gases. Brit. Chem Eng. v. 12,1967, p. 369
- 15.- Querido, R. and W.L. Short. Removal of SO_2 From ----
Stack Gases by Catalytic Reduction to Elemental Sul-
fur wit CO. Pres. at Al.Ch.E.Meet., Chicago,III.Nov.
29-Dec.3,1970, Preprint 3e,15 pp.
- 16.- Tomkinson M.G. Catalytic Hydrogenation of Sulfur Dio-
xide, Compt. rend. v. 176,1923,pp. 35-36
- 17.- Visconti, Y.S. Obtaining Elementary Sulfur, The Cata-
lytic Property of Vanadium Oxide on the Reduction of

Sulfurous Gas by Carbon Monoxide, Rev. Quím.Ind. (Río de Janeiro), v.14 No. 163,1945,pp. 22-26

- 18.- West, J.R. and E.H. Conroy. Process of Reducing --
SO₂ to Elemental Sulfur. U.S. Pat. 3,199,955, Aug.
20,1962
- 19.- Yushkevich, N.F. and V.A. Karzovin Manufacture of
Sulfur from Sulfurous Gas obtained as a Byproduct
in Refining Metals. J. Chem. Ind. (U.S.S.R.) v. --
2, 1926 pp. 474-478,559-719-726.
- 20.- Khalafalla and Haas. The Role of Metallic Component
in the Iron-Alumina Bifunctional Catalyst for Reduc-
tion of SO₂ with CO, J. Catalysis, v. 24,1971,pp.-
121-29
- 21.- Haas L.A. and S.E. Khalafalla. Kinetic Evidence of
a Reactive Intermediate in the Reduction of SO₂ -
with CO. Prest at Ann Meet. AIME, J. Catalysis, v.
29,1973,pp. 264-269.
- 22.- Peter Harriot. Diffusion Effects in the Prepara---
tion of Impregnated Catalysts. J. Catalysis, v. --
14,1969,pp. 43-48
- 23.- I.G. Dalla Lana, D.E. McGregor C.L. Lin Univ. of -
Alberta, Canada A Kinetic Study of the Catalytic -
Reaction of H₂S and SO₂ to Elemental Sulfur.
- 24.- López Munguía C.A. Preparación de un Catalizador -
para la Reacción de Claus: Activación Térmica de -
Alúmina. Tesis Fac. de Química,U.N.A.M.

- 25.- J.M. Smith. Chemical Engineering Kinetics 2nd. Edition. M̄ Graw Hill
- 26.- Leon Lachman. The Theory and Practice of Industrial Pharmacy.
- 27.- Bárzana G.E. Preparación de un Catalizador para la Reacción de Claus: Pruebas de Actividad. Tesis Ing. Quím. Facultad de Química, U.N.A.M.
- 28.- Herbert R. Simonds. Extrusion of Plastics, Rubber - and Metals. Reinhold Publishing Co. New York U.S.A.
- 29.- Noyes Development Corporation. Catalysts and Catalytic Processes, 1967. Marshall Sittig. London, England.
- 30.- Kaiser Chemicals. Spherical Claus Catalysts for Sulfur Recovery from Acid Gas Streams. Baton Rouge --- Louisiana
- 31.- Acosta Rufiz G. Tesis, Maestría Ing. Quím. en desarrollo Facultad de Química, U.N.A.M.
- 32.- Schaum's Series. College Chemistry, by Jerome L. Rosenberg. McGraw Hill.
- 33.- Perry, John H. Chemical Engineers' Handbook Fourth Edition. McGraw Hill Kōgakusha.
- 34.- Brunauer S. and P.H. Emmett. Chemisorptions of Gases on Iron Synthetic Ammonia Catalysts. Journal-- of American Chem. Soc. v.62, 1940, pp. 1732-1746.