

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

52

PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA
LA REACCION DE CLAUS: PRUEBAS DE
ACTIVIDAD

34

EDUARDO BARZANA GARCIA

I N G E N I E R O Q U I M I C O

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.

B
13
CLAS. Tesis
ADQ. 1974
FECHA Mar. 20 29
PROC.

28-VIII-74

Al Dr. Garfias con
agradecimiento por
las oportunidades brin
dadas para continuar
con mis estudios.

Eduardo Bazzana

Jurado asignado originalmente:

Presidente:	Prof. ENRIQUE GARCIA LOPEZ
Vocal:	Prof. MARTIN HERNANDEZ LUNA
Secretario:	Prof. ENRICO MARTINEZ SAENZ
1er. Suplente:	Prof. LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ
2o. Suplente:	Prof. JAIME NORIEGA BERNECHEA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE:

EDUARDO BARZANA GARCIA

ASESOR DEL TEMA:

DR. MARTIN HERNANDEZ LUNA

a mis padres

Deseo dejar constancia en este trabajo de mi reconocimiento a los Drs. Martín Hernandez Luna y Enrico Martinez Saenz por su labor en el campo de la investigación científica.

Mi agradecimiento al Ing. Hector Lara Sosa por las facilidades prestadas para el uso de las instalaciones de Petróleos Mexicanos y a los Ings. José Salmón y Jesús Valdés Félix por su interés en el desarrollo de esta tesis.

RESUMEN.

En el presente trabajo se determinó experimentalmente la actividad para promover la reacción de Claus de cinco muestras de catalizadores con diferente contenido de fierro. A manera de comparación, también se determinó la actividad presentada por los catalizadores "Porocel" y Alúmina Activada.

Para ello se construyó una instalación adecuada, en la cual se incluyó un reactor tubular de laboratorio. Dicho reactor se trabajó a condiciones isotérmicas.

El reactivo ácido sulfhídrico empleado fue obtenido por un método de condensación a bajas temperaturas, a partir de una fuente industrial.

Se calculó también, la conversión en equilibrio de la reacción de Claus a las condiciones utilizadas. Para ello se recurrió a la programación de un método computacional.

I N D I C E

	pág.
Resumen	
Nomenclatura	
Introducción	1
Capítulo I	
Desarrollo histórico del Proceso Claus	5
Capítulo II	
Revisión termodinámica de la reacción de Claus	13
Capítulo III	
Estudio de los mecanismos propuestos para la reacción de Claus sobre la _ alúmina como catalizador	22
Capítulo IV	
Construcción y descripción de la ins_ talación empleada.	33
Capítulo V	
Aspecto experimental	43
Capítulo VI	
Resultados	55
Conclusiones	61
Bibliografía	67
Apéndice	

NOMENCLATURA

- A : Area de transferencia de calor.
- Ca₀ : Concentración inicial del reactivo A.
- Ca : Concentración final del reactivo A.
- ΔF_i^0 : Cambio de Energía Libre standar para la reacción i.
- $(-\Delta H)_i$: Calor de la reacción i.
- ΔH_{vi} : Calor de vaporización del compuesto i.
- Cp : Calor específico medio de la mezcla gaseosa por unidad de volumen.
- K_i : Constante de equilibrio de la reacción i.
- k_i : Constante de velocidad de la reacción i.
- n_i : Orden de la reacción i.
- Q : Gasto volumétrico.
- R : Constante de los gases.
- r_i : Velocidad de la reacción i.
- Ta : Temperatura ambiente (20°C).
- Tc : Temperatura del medio de calentamiento.
- To : Temperatura inicial.
- T : Temperatura final.
- U : Coeficiente global de transferencia de calor.
- \bar{V} : Volumen molar.
- V_{N2} stp : Volumen de nitrógeno a condiciones normales de presión y temperatura.
- V_{H2O} : Volumen de agua desplazada.

- W : Masa de catalizador.
- X : Conversión.
- Y_i : Fracción mol del componente i en la mezcla gaseosa.
- ρ : Densidad.

INTRODUCCION

El azufre ha sido siempre uno de los elementos básicos en la historia del hombre, a tal grado que el alto crecimiento industrial desarrollado desde mediados del siglo pasado ha sido acompañado por un aumento paralelo en el consumo mundial de azufre.

En la última década se ha desarrollado y perfeccionado una gran cantidad de industrias consumidoras de azufre. Este consumo se hace esencialmente en forma de ácido sulfúrico por parte de las industrias siguientes,

- Petroquímica
- Pigmentos
- Explosivos
- Fertilizantes
- Papel
- Sintéticos
- Hule

En 1970, el azufre total consumido se distribuyó en la siguiente forma,

9% en forma elemental, principalmente en agricultura, hule y manufactura de disulfuro de carbono para la síntesis de rayón y celofán.

87% como ácido sulfúrico, con múltiples aplicaciones.

4% en forma de dióxido de azufre, para ser empleado principalmente en la industria del papel.

Los datos anteriores dan una idea de la importancia del azufre como materia prima en gran número de industrias químicas, alcanzando una demanda mundial con crecimiento anual de 4 a 5% (1).

El azufre elemental puede ser obtenido directamente de yacimientos o por recuperación, como subproducto, a partir de gases naturales amargos, de combustión o de refinería. En estos gases, el azufre se presenta generalmente en forma de ácido sulfhídrico, variando su concentración de unos yacimientos a otros.

En los últimos años, el porcentaje de azufre obtenido por recuperación a partir de gases que contienen ácido sulfhídrico se ha visto incrementado en gran medida en relación al obtenido directamente de yacimientos.

Por otro lado, uno de los problemas que cada día cobra mayor importancia es el control de la contaminación ambiental, siendo el azufre, en sus formas ácido sulfhídrico y dióxido de azufre, uno de los contaminantes más nocivos y comunes de la atmósfera. En los países altamente industrializados, los gobiernos exigen una concentración máxima de 300 ppm de dióxido de azufre en las descargas de las plantas de proceso a la atmósfera (9).

En 1965, 68 millones de toneladas de azufre fueron descargadas en la atmósfera -96% en forma de dióxido de azufre-, mientras que en 1971 esta descarga aumentó a 80 millones. Este incremento da una idea de la necesidad imperiosa de disminuir las emisiones de azufre a la atmósfera, recuperándolo en forma sólida aprovechable.

Existen varios métodos de recuperar azufre a partir de gases naturales amargos y gases de refinería. Uno de los más importantes es el proceso catalítico conocido como proceso Claus, denominado así en memoria de su inventor C.F. Claus en 1890. Desde entonces, esta técnica ha sufrido una serie de modificaciones y mejoras aparecidas en la literatura y condensadas en el primer capítulo del presente estudio.

En el proceso Claus se llevan a cabo esencialmente dos reacciones,



La segunda reacción se efectúa en presencia de un catalizador y es conocida como "reacción de Claus". Existe una gran variedad de catalizadores para esta reacción, siendo la bauxita y la alúmina los más usados.

En los últimos años, la demanda de catalizador para la reacción de Claus se ha visto incrementada en gran medida. En 1972, Petróleos Mexicanos adquirió 80.75 toneladas de catalizador comercial importado para sus plantas recuperadoras de azufre en el país. Este catalizador es una bauxita activada conocida con el nombre de "Porocel".

La termodinámica de esta reacción es ampliamente conocida y se presenta en la primera parte del capítulo II de este trabajo.

A pesar de la antigüedad del proceso Claus, pocos intentos se han realizado para determinar el mecanismo de la reacción y su cinética. En el capítulo III se presenta un estudio de las diversas investigaciones encaminadas a establecer un posible mecanismo al utilizar alúmina como catalizador y se señala un posible efecto del ión fierro como promotor de la reacción.

Con el presente trabajo se pretende contribuir a la preparación de un catalizador para ser empleado en el proceso Claus. Para ello se construyó un reactor integral de laboratorio en el cual se pueden probar muestras de catalizadores determinando su actividad para promover la reacción de Claus. Se probaron una serie de muestras del tipo alúmina-fierro activadas térmicamente y preparadas por el método de impregnación.

En el capítulo IV se presenta una descripción de tallada de la instalación experimental empleada. En el capítulo V se hace referencia al aspecto experimental desarrollado y en el capítulo VI son presentados los resultados obtenidos.

El objetivo fundamental de esta tesis es determinar experimentalmente, a nivel de laboratorio, las condiciones favorables de preparación de un catalizador usando la actividad catalítica para promover la reacción de Claus como parámetro normativo.

CAPITULO I

DESARROLLO HISTORICO DEL PROCESO CLAUS

Desde principios del presente siglo, la demanda de productos derivados del petróleo y gases naturales ha sufrido un constante aumento, producto de la urgencia de satisfacer las crecientes necesidades energéticas.

La presencia de ácido sulfhídrico en estos crudos es muy común, dificultando su procesamiento directo según son extraídos del subsuelo. Esta limitación es debida a la naturaleza tóxica del ácido sulfhídrico y a los efectos corrosivos producidos durante su combustión.

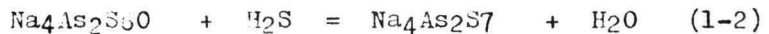
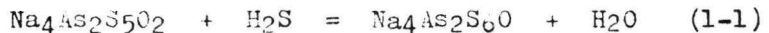
Muchos métodos satisfactorios han sido desarrollados para la separación del ácido sulfhídrico presente en gases de refinería y naturales. Estos métodos pueden dividirse en dos grupos, Procesos Húmedos y Procesos Secos.

Procesos Húmedos.-

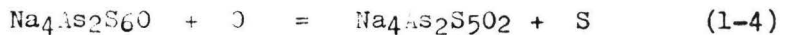
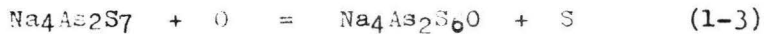
Estos métodos se basan en la absorción del ácido sulfhídrico en soluciones alcalinas, seguido de la regeneración de la solución absorbente. Los absorbentes comunmente usados incluyen etanolaminas (proceso Girbotol), fosfato de potasio (proceso Shell), fenolato o carbonato de sodio (proceso de la compañía Koppers) y tioarsenato de sodio (proceso Thylox). En los tres primeros procesos antes nombrados, la solución absorbente es regenerada por calentamiento, produciéndose la separación del gas ácido disuel

to y obteniéndose como subproducto una corriente gaseosa rica en ácido sulfhídrico (2).

En el caso del proceso Thylox la solución absorbente es regenerada por oxidación con aire en lugar de calentamiento, produciéndose la formación de una suspensión de azufre elemental en el seno de la solución. Este azufre es removido por flotación y llevado a etapas sucesivas de filtración y secado. Las ecuaciones 1-1 y 1-2 presentadas a continuación, representan las reacciones que se llevan a cabo cuando la solución de tioarsenato de sodio absorbe al ácido sulfhídrico (2),



Las ecuaciones 1-3 y 1-4 representan las reacciones de formación de azufre elemental y regeneración del adsorbente,



Procesos secos.-

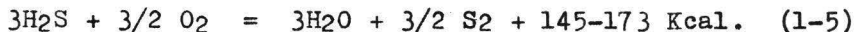
Estos métodos se basan en la adsorción del ácido sulfhídrico en sólidos entre los que se encuentran el carbón activado, mezclas de alúmina-óxido férrico y alúmina-óxido de manganeso (3). Una vez adsorbido, el ácido sulfhídrico puede recuperarse directamente por calentamiento u

oxidarse con aire a altas temperaturas formando azufre elemental. El azufre obtenido es extraído del sólido con disulfuro de carbono y recuperado por evaporación del solvente. Este tipo de procesos es utilizado en gases con baja concentración de ácido sulfhídrico.

Una vez que el ácido sulfhídrico ha sido separado de los gases del subsuelo, éstos se encuentran en condiciones para ser procesados y utilizados. El gas sulfhídrico es a su vez utilizado para recuperar azufre.

Aunque la recuperación de azufre a partir de diversos tipos de gases se ha establecido últimamente como una necesidad provocada por la contaminación atmosférica más que un proceso industrial con factibilidad económica, su desarrollo práctico es antiguo y ampliamente conocido.

La primera comercialización de este proceso fue la realizada por C.F. Claus en 1883 en Inglaterra (4) y a partir de ella se han desarrollado todos los procesos modernos. Este proceso consistía en oxidar ácido sulfhídrico con aire sobre bauxita o mineral de hierro como catalizadores en un sólo reactor. La reacción producida es la siguiente,

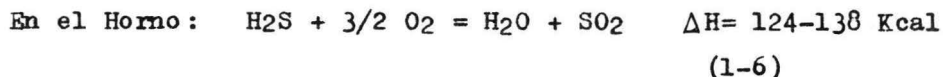


Debido a la naturaleza altamente exotérmica de la reacción y a la disipación del calor generado exclusivamente por radiación, la temperatura era controlada alimentando flujos pequeños. Por otro lado, la tendencia de la reac

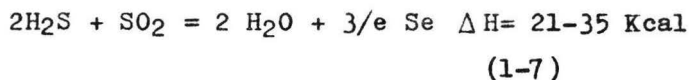
ción a elevar la temperatura espontaneamente, producía una disminución proporcional de su conversión termodinámica restringiendo la conversión de sulfhídrico a niveles bajos del orden del 70%. El azufre obtenido era recuperado en forma líquida y el gas sulfhídrico no reaccionado era adsorbido en óxido de fierro o quemado hasta dióxido de azufre y arrojado a la atmósfera (2).

Con objeto de mejorar el rendimiento, en Alemania se hizo una primera modificación al proceso, que consistía en recircular los gases inertes diluyendo la concentración de ácido sulfhídrico en la alimentación. De esta manera se podía controlar mejor la temperatura.

El primer avance significativo fue realizado en 1937 por la I.G. Farbenindustrie. Esta modificación consistía en oxidar hasta dióxido de azufre una tercera parte del ácido sulfhídrico a procesar. Esta oxidación se hacía en un horno a 500-550°C. El dióxido de azufre obtenido se hacía reaccionar con las 2/3 partes del H₂S restante sobre bauxita, en un convertidor catalítico entre 350-400°C. Las reacciones producidas con sus respectivas entalpías en los intervalos de temperatura señalados son las siguientes,



En el convertidor
catalítico:



En tales condiciones, el 80% del calor total era liberado en el horno, antes de llegar al convertidor catalítico. De esta manera se logró que el flujo de calor disipado a través de las paredes del reactor fuera mayor que la rapidez de calor generado en su interior, evitándose una alta elevación de la temperatura. Esta mejora permitía un aumento notorio en el gasto de alimentación al reactor y el alcance de conversiones satisfactorias.

Una posterior modificación introducida por la I.G. Farbenindustri consistió en la combustión no catalítica de gas sulfhídrico con aire a temperaturas superiores a 1000°C seguida de un convertidor catalítico. En este caso, la conversión alcanzada era del 98%, pero implicaba utilizar equipos costosos.

En las figuras 1-1 y 1-2 se presentan los procesos señalados en diagramas de bloques.

Desde entonces se ha desarrollado una gran cantidad de mejoras a partir de los procesos pioneros establecidos anteriormente. Estas modificaciones dependen esencialmente de los volúmenes de gas por tratar y de las concentraciones de H₂S en la alimentación y de SO₂ a la salida del reactor, obedeciendo los reglamentos sobre contaminación ambiental.

La presencia de hidrocarburos ligeros en la alimentación puede llevar a la formación de especies de carbón incrustables en la superficie del catalizador, disminuyendo su actividad (6).

Para evitar este efecto, se utiliza un horno de alta temperatura en el cual los hidrocarburos son convertidos casi en su totalidad en sulfuro de carbonilo (COS)

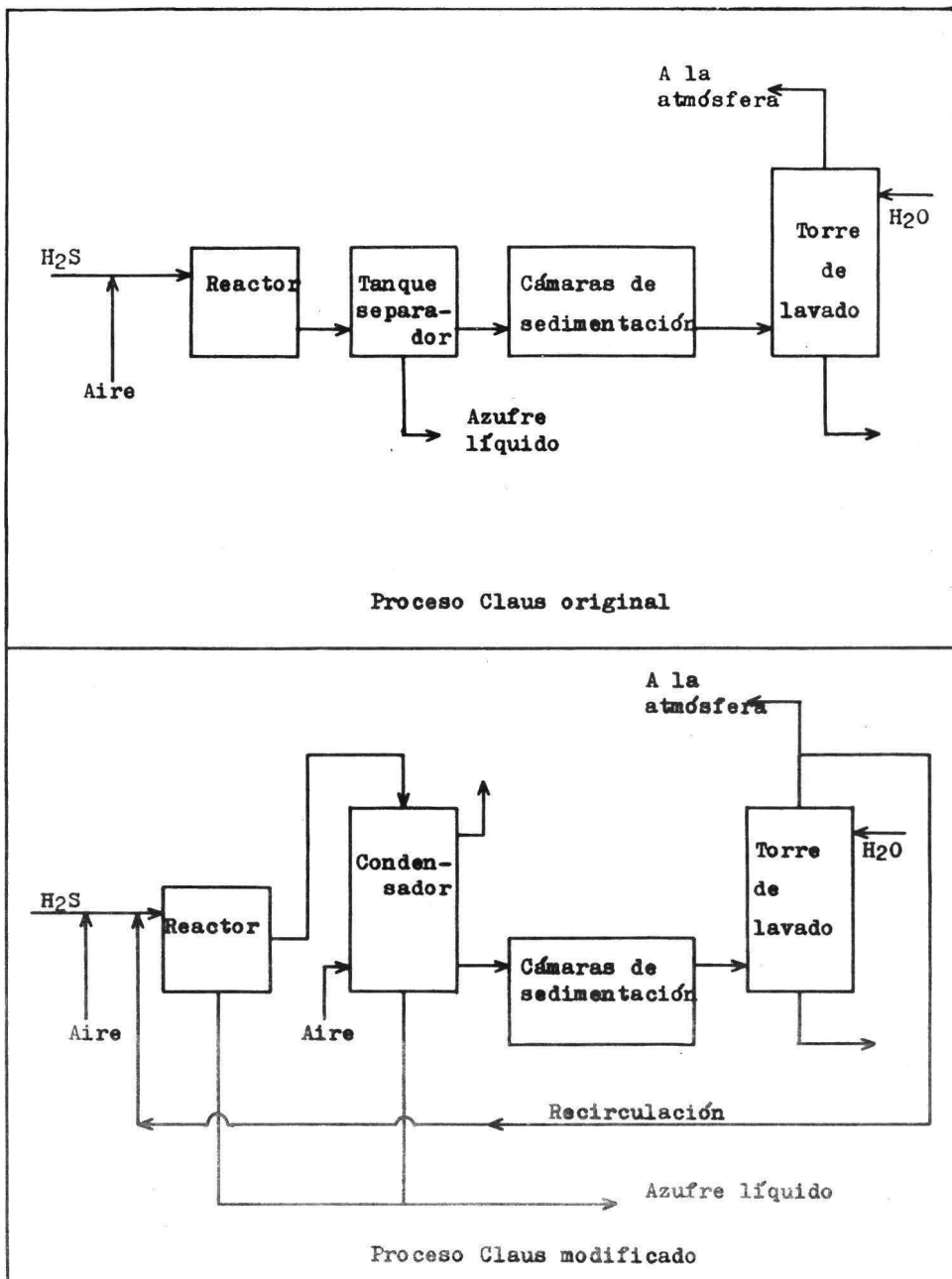
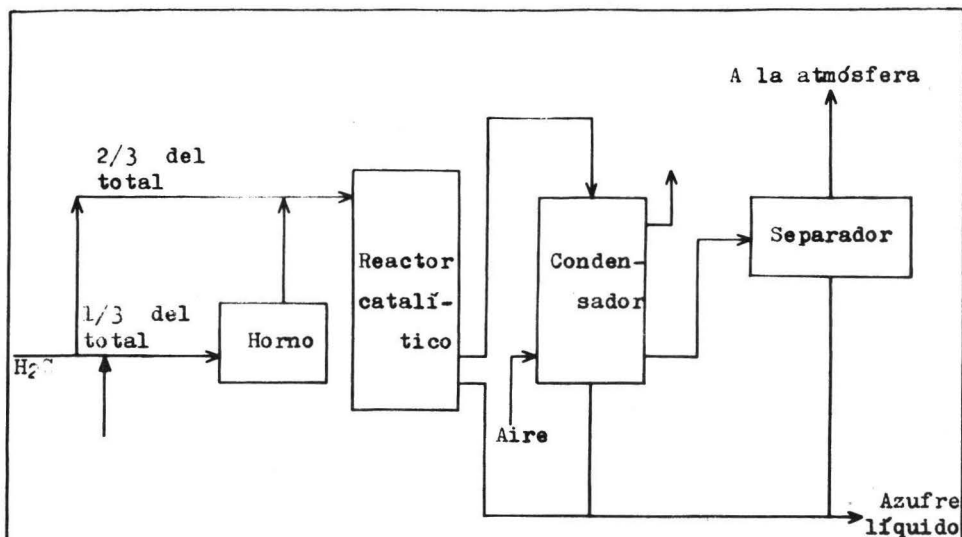
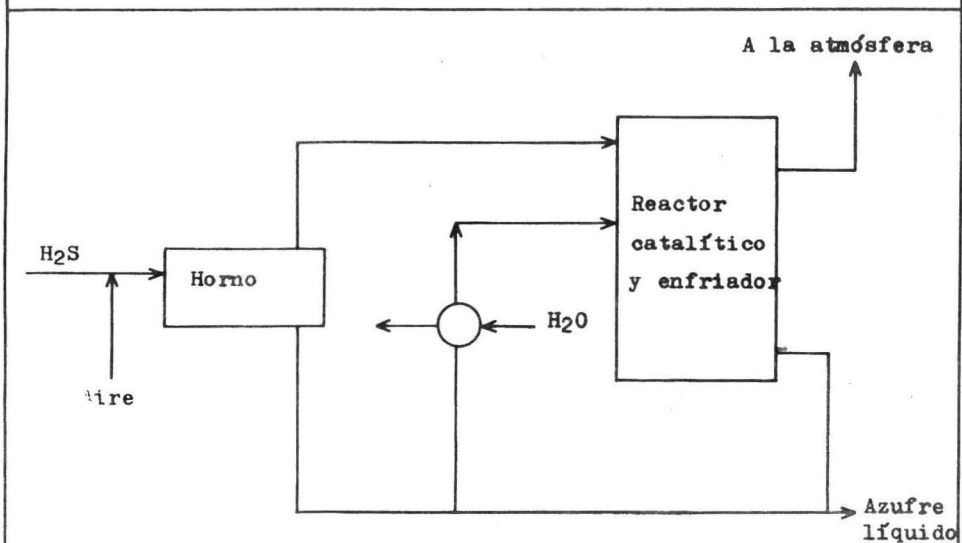


FIGURA 1-1



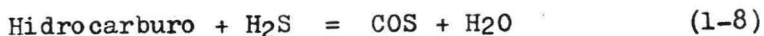
Proceso I.G. Farbenindustrie-Claus



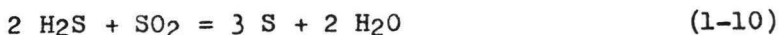
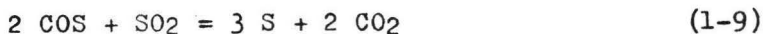
Proceso I.G. Farbenindustrie-Claus modificado

FIGURA 1-2

de acuerdo a la siguiente reacción,



Una vez hecho esto, los gases son pasados al convertidor catalítico donde se realiza la oxidación, tanto del H_2S como del COS formado en el horno de alta temperatura. Las reacciones involucradas se presentan a continuación,



Según Gamson (7), la bauxita como catalizador promueve satisfactoriamente ambas reacciones.

Dado entonces el caso de presencia de hidrocarburos en los gases a tratar, la única precaución necesaria es mantener a la entrada del convertidor catalítico las cantidades estequiométricas de SO_2 adecuadas para oxidar al COS y al H_2S .

Ante el aumento constante de gas natural amargo procesado, el proceso Claus no ha podido por sí sólo cumplir con las leyes anticontaminantes establecidas. Por lo anterior, en los últimos 10 años se han desarrollado un gran número de métodos tendientes a limpiar de contaminantes los gases de salida de las unidades Claus antes de ser arrojados a la atmósfera. Como ejemplo están los siguientes procesos, con un gran número de instalaciones en todo el mundo.

Proceso SCOT, Shell Claus off-gas Treating.

Este proceso está constituido por dos partes (9),

- Un paso de reducción a la salida de la unidad Claus, en el cual todos los compuestos de azufre y el azufre elemental son reducidos a ácido sulfhídrico.

- Una etapa de absorción, en la cual el ácido sulfhídrico es removido selectivamente por absorción en amina. La amina es regenerada y el gas sulfhídrico obtenido es recirculado a la unidad Claus.

Proceso BSRP, Beavon Sulfur Removal Process.

Está constituido por dos etapas, la primera de ellas similar al primer paso del proceso SCOT.

En el segundo paso se emplea una solución de carbonato de sodio que reacciona con el ácido sulfhídrico hasta formar hidrosulfuro de sodio. Este es oxidado a azufre con vanadato de sodio, el cual se encuentra presente en la solución. Posteriormente, el vanadio es regenerado a su estado pentavalente burbujeando aire en presencia de disulfonato de sodio antraquinona como catalizador (8). El azufre formado es recuperado por flotación.

Proceso IFP, Instituto Francés del Petróleo.

En este método, los gases provenientes de la unidad Claus son alimentados a un reactor en fase líquida que contiene un catalizador homogéneo (6). Este reactor opera arriba de la temperatura de fusión del azufre, permitien-

do que éste sea recuperado por decantación.

Todos estos procesos disminuyen la concentración de compuestos de azufre desde 1500-3000 ppm hasta un mínimo de 250 ppm. Una revisión exhaustiva se encuentra reportada en la ref. (25).

Numerosas proposiciones han sido hechas para catalizar la reacción de Claus. Estos incluyen alúmina, bauxita, carbón activado, gel de sílice, silicatos de aluminio y fierro, sulfuros de metales, compuestos alcalinos y cobalto-molibdeno (7). De éstos, la bauxita y la alúmina parecen ser los más importantes pues combinan bajo costo, durabilidad y alta actividad.

La bauxita es un mineral con alto contenido de alúmina, óxido de silicio y una concentración variable de óxido férrico y óxido de titanio.

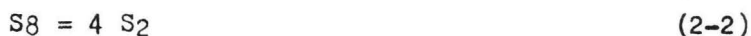
En el proceso Claus, la bauxita llega a tener períodos de utilidad mayores a los dos años sin necesidad de cambiarla (11), (13). Algunos autores recomiendan el uso de bauxitas con alta concentración en óxido de fierro y un mínimo de 20% (2), (10), (13). Otros por lo contrario, sugieren el uso de bauxitas con bajo contenido de óxido férrico en un intervalo de 5 a 15% (5), (12).

Es probable que el ión fierro realice un papel importante durante el desarrollo de la reacción de Claus. Sin embargo, aún no se realizan estudios orientados a establecer en forma clara su participación.

CAPITULO II

REVISION TERMODINAMICA DE LA REACCION DE CLAUS

El estudio teórico de la reacción de Claus revisa una serie de complejidades que dificultan su análisis, siendo la más importante el hecho de que el vapor de azufre presenta tres diferentes formas alotrópicas. Estas formas varían en composición de acuerdo con la temperatura y con la presión total del sistema, originándose una serie de reacciones competitivas. Entre 300° y 1200°K existe un equilibrio complejo entre las especies S₂, S₆ y S₈, de acuerdo con las siguientes reacciones,



En la figura 2-1 se aprecia claramente este equilibrio en un amplio intervalo de temperaturas (7).

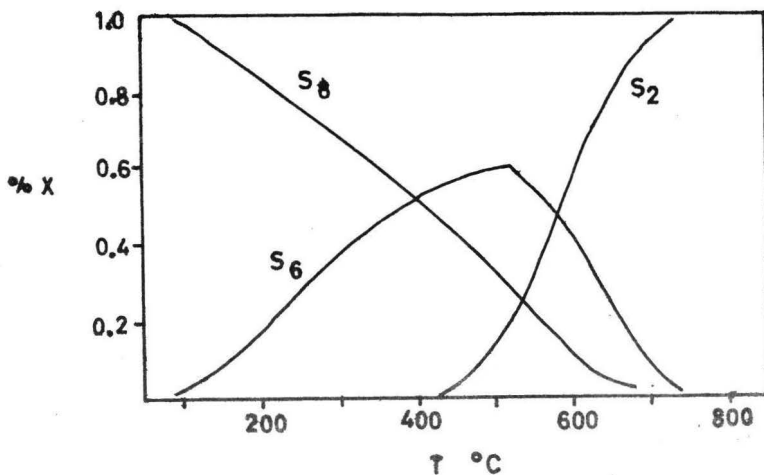


FIGURA 2-1
Equilibrio entre las diferentes especies del azufre

En base a lo anterior, la oxidación de H₂S con SO₂ puede generalizarse en la siguiente expresión,



donde e = 2,6,8

El cambio de energía libre estándar y la constante de equilibrio, para la reacción de cada especie, están dadas por las siguientes expresiones (12),

e = 2

$$\Delta F^\circ = 6870 - 2.75(\ln T) + 0.0028 T^2 - 3.1 \times 10^{-7} T^3 + 3.4T$$

$$\log K = -(1503/T) + 1.38 \log T - 0.000613 T - 0.74$$

e = 6

$$\Delta F^\circ = -27730 - 5.36T(\ln T) - 0.0035T^2 - (3.1 \times 10^{-7})T^3 + 64.2T$$

$$\log K = (6070/T) + 2.7(\log T) + 0.000767T + (6.78 \times 10^{-8})T^3 - 14.04$$

e = 8

$$\Delta F^\circ = -31530 - 5.36T(\ln T) - 0.0035 T^2 - (3.1 \times 10^{-7})T^3 + 69.5T$$

$$\log K = (6880/T) + 2.69(\log T) + (7.66)(10^{-4}) + (6.78)(10^{-8})T^2 - 15$$

En un intervalo de 200° a 400°C, los valores correspondientes son presentados en la tabla 2-1,

T°C	e = 2		e = 6		e = 8	
	ΔF°	K	ΔF°	K	ΔF°	K
200	1060	-3.2	-13850	2.3×10^6	-15150	5×10^7
300	-320	1.3	-11640	3×10^4	-12440	5.8×10^4
400	-1720	3.7	-9710	1.5×10^3	-9910	1.4×10^2

Tabla 2-1

Las expresiones para la Constante de Equilibrio de la ecuación 2-3, indican un desplazamiento de la distribución de productos de la reacción hacia la izquierda al aumentar la temperatura, produciéndose una disminución en la conversión de reactivos. De los valores de F^0 en la tabla 2-1 se deduce una baja conversión a azufre para la especie S_2 y una alta producción de S_6 y S_8 en el intervalo de temperaturas especificado en concordancia con la figura 2-1 .

De acuerdo con las reacciones 1-6 y 1-7 llevadas a cabo en el proceso Claus, la conversión total teórica puede definirse, en función de las presiones parciales en equilibrio, de la siguiente manera,

$$\% \text{ conversión} = \frac{2S_2 + 6S_6 + 8S_8}{2S_2 + 6S_6 + 8S_8 + H_2S + SO_2} \times 100 \quad (2-4)$$

Substituyendo en esta ecuación los valores de las presiones parciales en equilibrio de cada compuesto, se obtiene el valor correspondiente de la conversión en equilibrio. A continuación, en la figura 2-2 se presenta una gráfica de las conversiones en equilibrio en un intervalo amplio de temperaturas (7).

En esta gráfica se observan dos regiones, Región de alta temperatura.

Esta región es asociada a la oxidación del H_2S con aire llevada a cabo en el horno, de acuerdo con la ecuación 1-6. En ella, se alcanzan conversiones bajas y la conversión en el equilibrio es proporcional al aumento de temperatura.

Región de baja temperatura.

Esta zona corresponde a la reacción de Claus llevada a cabo en el reactor catalítico de acuerdo con la ecuación (1-7). Se aprecia en ella la existencia de conversiones cercanas al 100% y una disminución clara de la conversión en equilibrio al aumentar la temperatura.

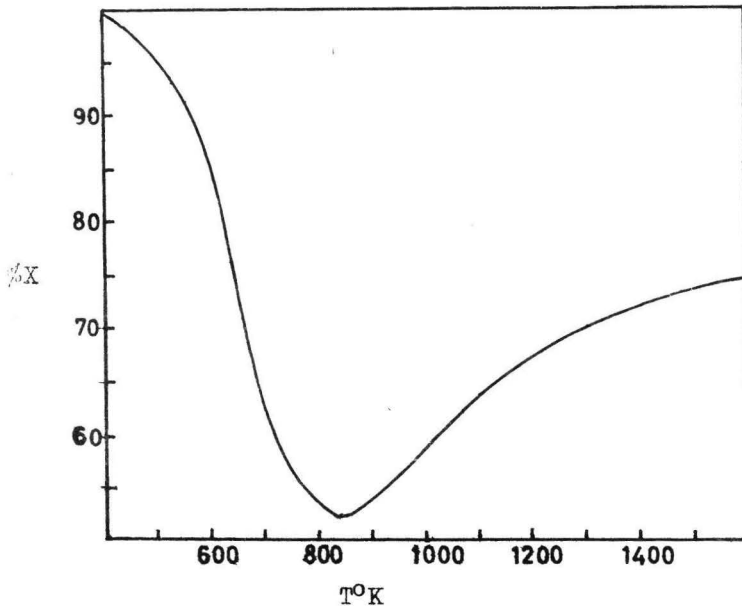


Figura 2-2

Conversión en el equilibrio

Se puede concluir entonces, que el trabajar a temperaturas cercanas a 400°K en el reactor catalítico, asegura una alta producción de azufre en la reacción de Claus.

Sin embargo, existe una limitación en la temperatura de operación del reactor catalítico. La deposición de azufre, en forma sólida o líquida, en la superficie del catalizador es altamente indeseable por constituir un envenamiento efectivo en su actividad catalítica. Es, por lo tanto, de gran importancia mantener en el lecho catalítico una temperatura superior a la temperatura de rocío del azufre. La temperatura de rocío es aquella en la cual un vapor empieza a condensar en forma líquida y es función de la concentración del vapor y de la presión de operación en el sistema.

El método comunmente usado para disminuir la concentración de azufre en los gases alimentados, consiste en condensar el azufre proveniente del horno y recircular los gases inertes emitidos a la salida del reactor catalítico.

Trabajando a bajas presiones en el sistema se logra un descenso en la temperatura de rocío, pero la conversión en el equilibrio se ve disminuída. Por esta razón y por el bajo costo de operación, las unidades Claus son operadas a presión atmosférica, administrando únicamente un exceso de presión que contraresta las pérdidas de presión en el sistema (13).

Quizá el arreglo al proceso Claus más utilizado consista de un horno de alta temperatura seguido de dos convertidores catalíticos en serie, con condensación de azufre y vapor de agua en los puntos intermedios y recirculación de gases inertes. Con esto se logra un aumento considerable en la conversión, al trabajar a temperatu--

ras ligeramente superiores al punto de rocío y eliminar la presencia de los productos de la reacción.

El empleo de más de dos convertidores catalíticos resulta antieconómico, ya que producen únicamente aumentos pequeños en la conversión. La mayoría de las unidades con dos convertidores catalíticos alcanzan conversiones de 93-95%, mientras que equipos con un número mayor de etapas alcanzan conversiones no mayores al 97% (8).

Una vez que se cuenta con la información termodinámica suficiente, ésta puede aplicarse a las condiciones particulares del presente trabajo; propiamente en el cálculo de la conversión alcanzable en el equilibrio.

Las condiciones de operación utilizadas son referidas en el capítulo V. La temperatura de operación fue 300°C y la composición de gases alimentados, de acuerdo con la table 5-4, se presenta a continuación,

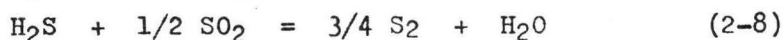
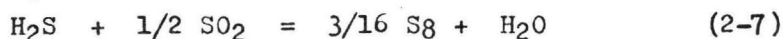
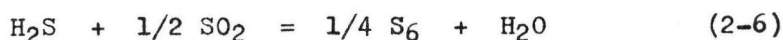
% en volumen	
H ₂ S	10.0
SO ₂	9.5
N ₂	80.5

Tabla 5-4

La conversión en equilibrio a 300°C puede ser calculada a partir de la composición de la alimentación y las constantes de equilibrio reportadas en la tabla 2-1 .

Al considerar las especies de azufre S₂, S₆ y S₈,

la reacción de Claus se convierte en un sistema de reacciones paralelas, según se observa en las ecuaciones siguientes,



Aplicando la definición de constante de equilibrio en los valores correspondientes a 300°C expresados en la tabla 2-1, tendremos:

$$K_{\text{S}_2} = 1.3 = \frac{(Y_{\text{S}_2})^{3/4} (Y_{\text{H}_2\text{O}})}{(Y_{\text{SO}_2})^{1/2} (Y_{\text{H}_2\text{S}})} \quad (2-9)$$

$$K_{\text{S}_6} = 3 \times 10^4 = \frac{(Y_{\text{S}_6})^{1/4} (Y_{\text{H}_2\text{O}})}{(Y_{\text{SO}_2})^{1/2} (Y_{\text{H}_2\text{S}})} \quad (2-10)$$

$$K_{\text{S}_8} = 5.8 \times 10^4 = \frac{(Y_{\text{S}_8})^{3/16} (Y_{\text{H}_2\text{O}})}{(Y_{\text{SO}_2})^{1/2} (Y_{\text{H}_2\text{S}})} \quad (2-11)$$

Dado el pequeño valor de la constante de equilibrio para el S₂, la existencia de esta especie a 300°C puede ser despreciada. Esta suposición es reafirmada al observar la figura 2-1.

Sea:

- X₁ la conversión en equilibrio de H₂S a S₆
- y X₂ la conversión en equilibrio de H₂S a S₈

Considerando que los gases suministrados al reactor cumplen con la ley de los gases ideales, y tomando como base una mol de H₂S en la alimentación, el balance de masa en el reactor se presenta a continuación,

	Entrada (moles)	Salida (moles)
H ₂ S	1	1-X ₁ -X ₂
SO ₂	0.96	0.96- 1/2 (X ₁ +X ₂)
S ₆	0	1/4 (X ₁)
S ₈	0	3/16 (X ₂)
H ₂ O	0	X ₁ +X ₂
N ₂	8	8
moles totales	9.96	9.96 -1/4 (X ₁)-5/16 (X ₂)

Balance de masa

Substituyendo los valores de las fracciones mol en las expresiones 2-10 y 2-11, obtendremos las siguientes ecuaciones,

$$3 \times 10^4 = \frac{(X_1 + X_2) (X_1)^{1/4} (9.96 - 0.25X_1 - 0.312X_2)^{1/4}}{(1 - X_1 - X_2) (0.96 - 0.5X_1 - 0.5X_2)^{1/2}} \quad (A)$$

$$5.8 \times 10^4 = \frac{(X_1 + X_2) (0.167)^{3/16} (X_2)^{1/2} (9.96 - 0.25X_1 - 0.312X_2)^{-5/16}}{(1 - X_1 - X_2) (1.92 - X_1 - X_2)^{1/2}} \quad (B)$$

Dividiendo ambas ecuaciones:

$$X_1^{1/4} = 0.659X_2^{3/16} (9.96 - 0.25X_1 - 0.312X_2)^{1/16} \quad (C)$$

Como X_1 y X_2 son menores que la unidad, la ecuación (C) puede simplificarse a la siguiente expresión:

$$X_1 = (0.659)^4 (9.76)^{1/4} X_2^{3/4} \quad \text{-----} (D)$$

de donde:

$$X_1 = 0.332 X_2^{3/4} \quad \text{- - -} (E)$$

Las conversiones X_1 y X_2 se obtienen resolviendo el sistema formado por las ecuaciones (A) o (B) y (E). Para ello, se empleó un programa iterativo de computadora que se incluye en el Apéndice I.

Los resultados obtenidos para las conversiones total y parciales de la reacción de Claus en el equilibrio a 300°C son presentados a continuación,

Conversión de H_2S a S_6 = 0.26384
Conversión de H_2S a S_8 = 0.73612
Conversión total de H_2S = 0.99996

CAPITULO III

ESTUDIO DE LOS MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA REACCION DE CLAUS SOBRE ALUMINA COMO CATALIZADOR

A pesar de la antiüedad con que se conoce el proceso Claus y las reacciones implícitas en él, a lo largo del tiempo sólo se ha hecho un gran énfasis en los estudios tendentes a establecer nuevos detalles de proceso más que en desarrollar los mecanismos y la cinética de la oxidación del ácido sulfhídrico.

Para el caso particular de esta reacción, considerablemente rápida, con una conversión de equilibrio cercana a la unidad, no existió en algún momento la necesidad de realizar estudios profundos que explicaran su comportamiento. Por lo contrario, se crearon un sinnúmero de patentes con mejoras al proceso o al empleo de catalizadores en base unicamente a comparaciones.

Es hasta la presente década cuando se inician estudios con miras a establecer la teoría que explique los resultados experimentales y a partir de ella lograr un catalizador óptimo. Cabe señalar a A.V. Dec, I.G. Dalla Lana y colaboradores (14), (15) como pioneros en este tipo de investigaciones.

Ya en 1943, J.K. Chowdhury y R.M. Datta (3) estudiaron varios sólidos como adsorbedores de ácido sulfhídrico, siendo el formado por una mezcla alúmina-óxido fé-

rrico el más activo. Una vez escogido este sólido, los autores determinaron el porcentaje de alúmina en el sólido, temperatura de activación, cantidad de humedad de la muestra y método de preparación óptimos.

Los resultados que reportan los autores antes mencionados son los siguientes, de acuerdo al porcentaje de adsorción de H_2S .

Método de preparación	Temperatura de activación	Cantidad de H_2O en la muestra	Cantidad de alúmina en la muestra
Precipitación simultanea	240 - 245°C durante 1.5 hr.	6.86%	25.11%

Tabla 3-1

La alúmina pura, por su parte, presenta una adsorción muy pobre de H_2S .

El contenido de agua en el adsorbente es de gran importancia, de acuerdo con la siguiente gráfica,

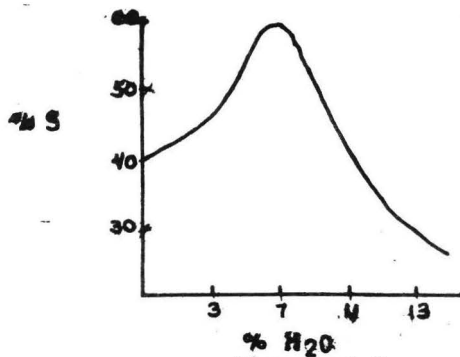


Figura 3-1

Una explicación a este efecto se verá posteriormente.

B.W. Gamson (7) en 1953 concluyó que el establecimiento de un mecanismo para la reacción de Claus es un problema complejo, debido al número de especies de azufre gaseoso presentes y a la existencia de reacciones competitivas. Es posible, sin embargo, que ésta ocurra por un mecanismo de radicales libres al igual que otras oxidaciones.

Por otro lado, S.E. Khalafalla y L.A. Haas (16) estudiaron la reducción de dióxido de azufre con monóxido de carbono en muestras de alúmina, óxido férrico y una mezcla de ambos, siendo esta última la que presentó mayor actividad y siendo óptima con un 41% de fierro. Esta cantidad, sin embargo, está en función del método de preparación. En un estudio posterior (17), los autores observaron que esta reducción se lleva a base a la adsorción del dióxido de azufre en la superficie del catalizador.

Se puede concluir de las experimentaciones hechas por Chowdhury y Khalafalla separadamente, que los catalizadores constituidos por una mezcla de alúmina-óxido férrico presentan alta adsorción tanto de ácido sulfhídrico como de dióxido de azufre. Se puede, por lo tanto, asignar un carácter bifuncional a este catalizador, y sería erróneo pensar que la alúmina actúa únicamente como soporte del fierro catalíticamente activo.

El mecanismo de la adsorción de dióxido de azufre en alúmina fué estudiado por S.E. Khalafalla y colaboradores (17) de acuerdo con la estructura cristalina de la gama alúmina.

La alúmina se encuentra comunmente en su forma conocida como gibsita, tanto en las bauxitas como en caolines y diversos minerales. Otras formas conocidas son la bayerita y la norstrandita.

Un proceso simplificado de deshidratación de la gibsita es el siguiente,

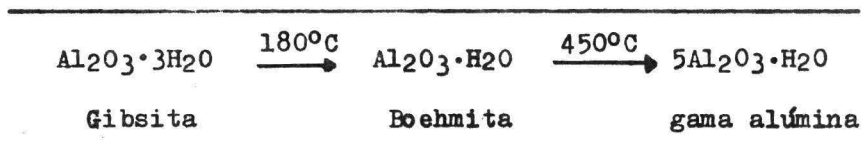


Figura 3-2

Durante la deshidratación de la gibsita, se combinan pares de grupos hidroxilos para formar agua, dejando así oxígenos superficiales e hidroxilos aislados que se comportan como sitios ácidos de Brónsted.

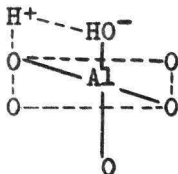


Figura 3-3

y en forma condensada,



Figura 3-4

La sobre-deshidratación produce 2 o más iones óxidos donadores de electrones y dos o más sitios vacantes,

formándose iones aluminio superficiales con carga positiva concentrada. Estos iones de aluminio se comportan como sitios ácidos de Lewis.

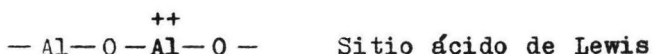


Figura 3-5

Por otra parte, la configuración electrónica del dióxido de azufre le confiere propiedades electrofílicas, identificándolo como un ácido fuerte de Lewis. Esta característica trae como consecuencia una prioridad del dióxido de azufre a combinarse con la parte básica de un sitio de Brönsted, llevándose a cabo la quimisorción y formación del ión bisulfito HSO_3^- de acuerdo con la siguiente figura:

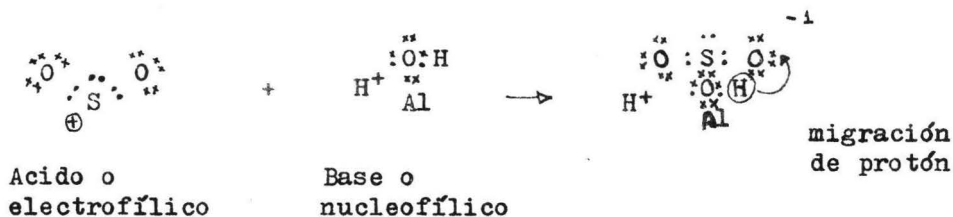


Figura 3-6

I.G. Dalla Lana y colaboradores (15) estudiaron la adsorción y reacciones superficiales de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre en muestras de gama alúmina con ~~ir~~

áreas superficiales entre 50 y 100 m²/ gr. Para ello emplearon el método de espectroscopía en infrarrojo.

La gama alúmina presenta tres bandas de frecuencia a 3785, 3720 y 3680 cm⁻¹, atribuibles a la vibración de tres diferentes grupos hidroxilos en la superficie.

J.B. Peri (19) relaciona la presencia de las tres bandas con grupos hidroxilos diferentes en número y orientación respecto a los iones vecinos (O⁻²) y (Al⁺³).

El objetivo inmediato era determinar la escala de acidez de los 3 diferentes grupos hidroxilo. Sin embargo, al tratar la gama alúmina por separado con una base fuerte (NaOH) y H₂S o SO₂ (ambos gases ácidos), desaparecía la banda de mayor frecuencia. Esta incompatibilidad de resultados sugiere que el comportamiento ácido de los diferentes grupos OH es complejo, y su definición es aún oscura.

Cuando el ácido sulfhídrico es adsorbido en la superficie de la gama alúmina, desaparece la banda de mayor intensidad y surge una nueva de 3500 cm⁻¹, producto de un enlace de hidrógeno el H₂S y grupos hidroxilos de alta frecuencia, de acuerdo con la siguiente estructura,

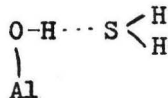


Figura 3-7

Al pasar una corriente de SO₂ sobre el H₂S adsorbido, inmediatamente aparece una banda de 1625 cm⁻¹ co---

respondiente a la frecuencia de vibración del agua y se observa un color amarillo relacionado con la formación de azufre libre de acuerdo con la reacción de Claus.

Por otro lado, durante la adsorción de SO_2 a baja presión en gama alúmina desaparece la banda de alta frecuencia y surge otra banda ancha en 3500 cm^{-1} , atribuible a la formación de un puente de hidrógeno según la siguiente figura,

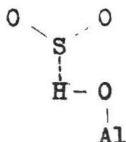


Figura 3-8

Si después de establecer la adsorción física del SO_2 el sistema es calentado a más de 400°C , se detecta una serie compleja de bandas y la reaparición de la banda original correspondiente al OH de mayor frecuencia. Esta situación puede tener dos interpretaciones diferentes.

Una postula la presencia de dos diferentes especies quimisorbidas, cada una con una estructura angular tipo $\text{O} - \text{S} - \text{O}$ y vibrando con un conjunto característico de frecuencias perfectamente diferenciables.

La segunda interpretación consiste en suponer una estructura quimisorbida del tipo sulfato ($\text{SO}_4^{=}$) según se observa a continuación,

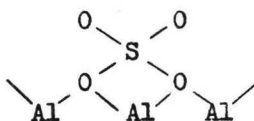


Figura 3-9

Cabe recordar que Khalafalla postulaba también la quimisorción del SO₂ en gama alúmina, pero suponía la formación del ión bisulfito.

Dado lo anterior, I.G. Dalla Lana y colaboradores (14) sugieren, dada la adsorción física -puentes de hidrógeno de ambos reactivos en la superficie-, que el papel del catalizador es inicialmente colocar a los reactivos juntos en una orientación adecuada y que la presencia de moléculas de SO₂ adsorbidas químicamente puede constituir un intermediario en la reacción de Claus. Sin embargo, dada la rapidez con que se lleva a cabo la reacción una vez adsorbidos los reactivos, y el hecho de no haberse encontrado concentraciones detectables de especies intermedias quimisorbidas, es probable que la presencia de intermediarios no ejerza una influencia importante.

En una investigación posterior, I.G. Dalla Lana (14) estudió el efecto nocivo del agua en la velocidad de reacción, explicando así los datos obtenidos por Chowdhury (Figura 3-1) relativos al porcentaje de agua en el catalizador, para una óptima adsorción de H₂S.

En la investigación señalada se reporta una baja velocidad inicial de reacción atribuible a un pequeño número de grupos hidroxilos activos capaces de establecer unión física con los reactivos H₂S y SO₂. Al formarse agua

en la reacción de Claus, se crea un número adicional de grupos OH superficiales, incrementando la actividad. Sin embargo, el número de estos grupos alcanza un nivel de "saturación". A partir de este momento, moléculas de agua adicionales compiten con los reactivos H₂S y SO₂ para formar puentes de hidrógeno con los grupos OH. De esta manera se explica el efecto retardante del agua en la velocidad de reacción y la forma de la gráfica presentada en la figura 3-1.

En el mismo trabajo, los autores probaron una serie de modelos cinéticos empíricos y mecanísticos con datos obtenidos en un reactor catalítico diferencial con recirculación. Para ello emplearon Porocel como catalizador. Los datos de velocidad arrojaron que a temperaturas entre 208 y 287°C y una presión de 830 mm Hg, las resistencias a la transferencia de masa y la reacción reversible eran despreciables.

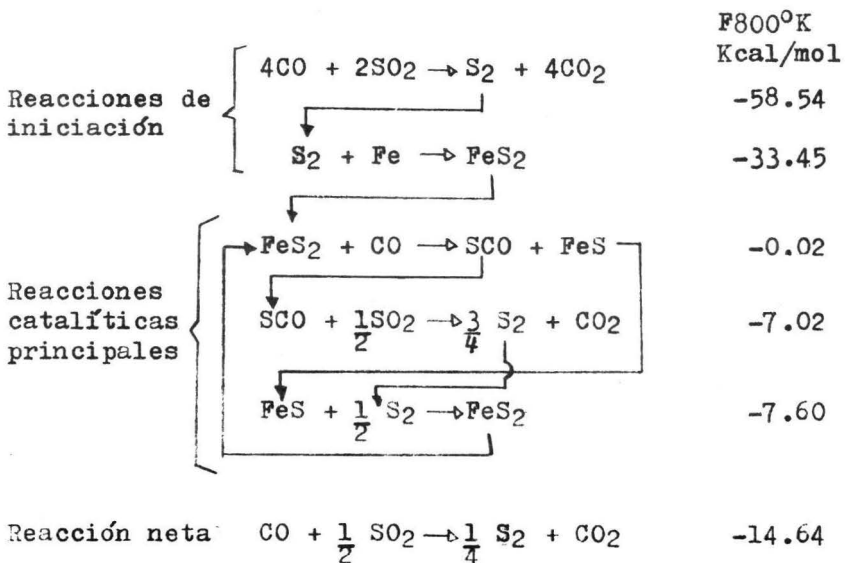
Debido a la carencia de un mecanismo preciso, no se justificaba la discriminación estadística de los modelos cinéticos probados. Sin embargo, proponen el uso de la siguiente expresión de velocidad de reacción en el diseño de reactores para el caso en que la reacción reversible sea despreciable y no se manejen conversiones cercanas al equilibrio,

$$(-r) = \frac{A_e}{A_{ep}} (1.121) \exp\left(\frac{-7440}{R T}\right) \frac{P_{H_2S} (P_{SO_2})^{1/2}}{1+0.00423 P_{H_2O}} \quad (3-1)$$

La relación A_e/A_{ep} es un factor de corrección para variaciones en el área superficial del catalizador en relación al Porocel empleado como catalizador.

Cabe subrayar el hecho de que en todos los estudios señalados anteriormente, el efecto del ión fierro como promotor de la reacción de Claus no ha sido tocado en lo absoluto, restringiéndose únicamente al papel catalítico de la alúmina.

Siendo la reacción de Claus una forma de reducción del dióxido de azufre con ácido sulfhídrico, se podría establecer un paralelismo con la reacción de reducción de dióxido de azufre mediante monóxido de carbono en presencia de un catalizador alúmina-fierro. Para ello se cuenta con un mecanismo perfectamente desarrollado y en el cual se aprecia claramente la intervención del ión fierro (20).



Es probable, por lo tanto, la formación de sulfuros de hierro en la reacción de Claus al emplearse un catalizador alúmina-hierro. Sin embargo, esta analogía está sujeta a una gran cantidad de reservas y representa un campo abierto de investigación.

CAPITULO IV

CONSTRUCCION Y DESCRIPCION DE LA INSTALACION EXPERIMENTAL EMPLEADA

1.- Generalidades del sistema empleado.

El objetivo esencial del sistema empleado fue realizar pruebas de actividad catalítica a una serie de muestras durante la reacción de Claus.

Como primeros elementos de la instalación se cuenta con cilindros a presión de los reactivos ácido sulfhídrico y dióxido de azufre y de nitrógeno como diluyente. A la salida de cada cilindro existe una serie de válvulas reguladoras de presión y reguladoras de gasto y tres medidores de flujo. Posteriormente se encuentran un reactor tubular integral con calentamiento eléctrico y un sistema de control de temperatura. A la salida del reactor está colocado un recipiente de vidrio donde son condensados los productos de la reacción azufre y agua.

De este recipiente salen los gases no condensados nitrógeno y mezcla ácido sulfhídrico y dióxido de azufre no reaccionados, para ser conducidos a dos posibles direcciones.

En una dirección, los gases son absorbidos y neutralizados en una solución de hidróxido de amonio, hasta

alcanzarse el régimen permanente en el sistema. Una vez alcanzada la constancia de condiciones de operación, mediante una llave de tres pasos se envía la corriente gaseosa a la segunda dirección; los gases son llevados a un saturador de muestreo, donde se realiza un análisis cuantitativo.

En la figura 4-1 se aprecia el diagrama de la instalación completa.

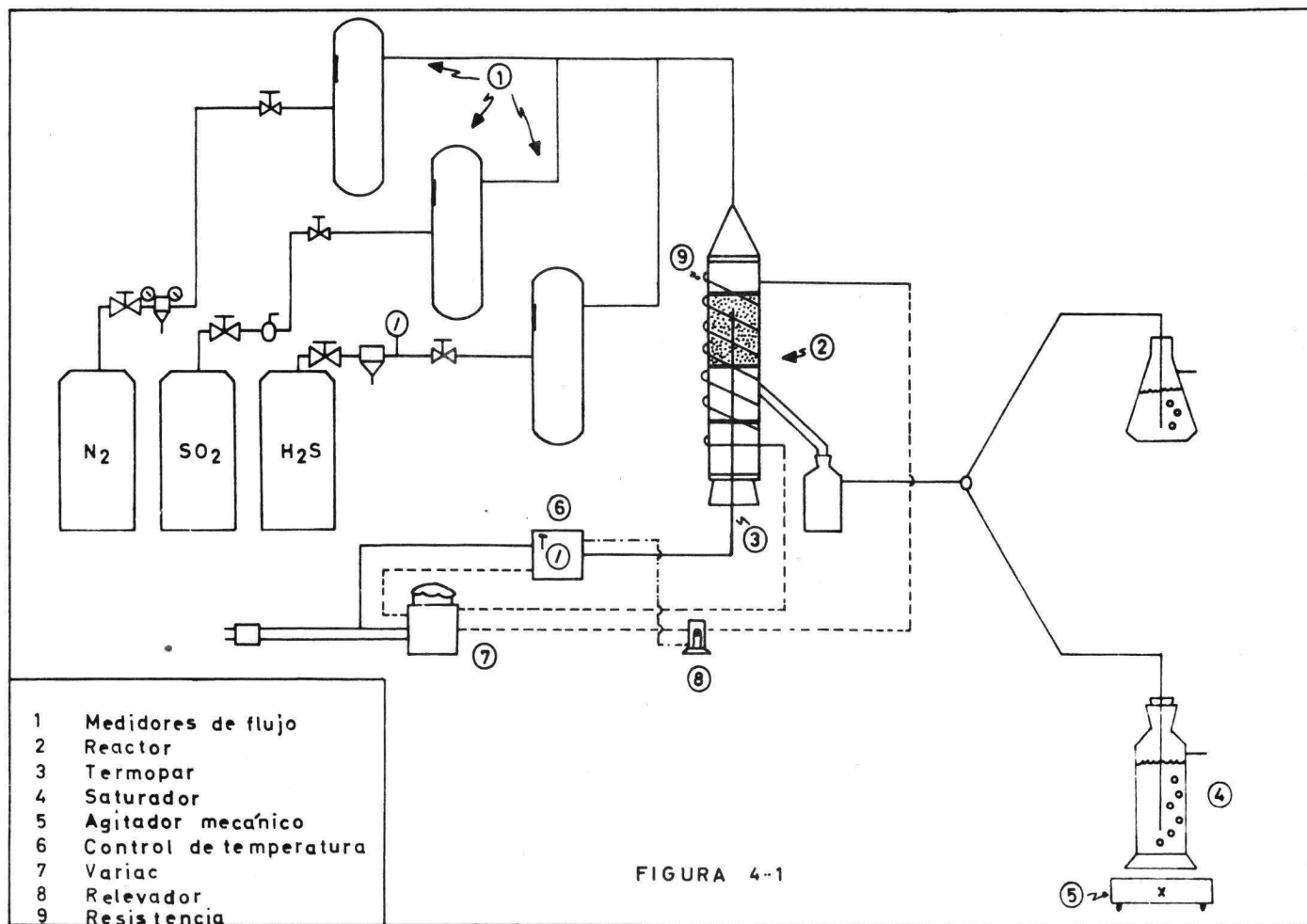
2.- Especificaciones.

La instalación empleada puede considerarse constituida esencialmente por dos partes, reactor catalítico y accesorios. Dicha instalación se encuentra soportada por una estructura construída con varilla de fierro.

2.1 Reactor catalítico.-

El reactor catalítico es totalmente de vidrio y fué construído en el taller de soplado de vidrio de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química. En la figura 4-2 se presenta el diagrama del reactor con medidas y especificaciones. Dicho reactor está constituído por un tubo de vidrio de pared gruesa con 3 centímetros de diámetro externo.

La entrada del reactor está en la parte superior del tubo y la salida en la parte lateral inferior. En la parte inferior del tubo se encuentra insertado el termopozo que corre a todo lo largo del reactor. La entrada, sa-



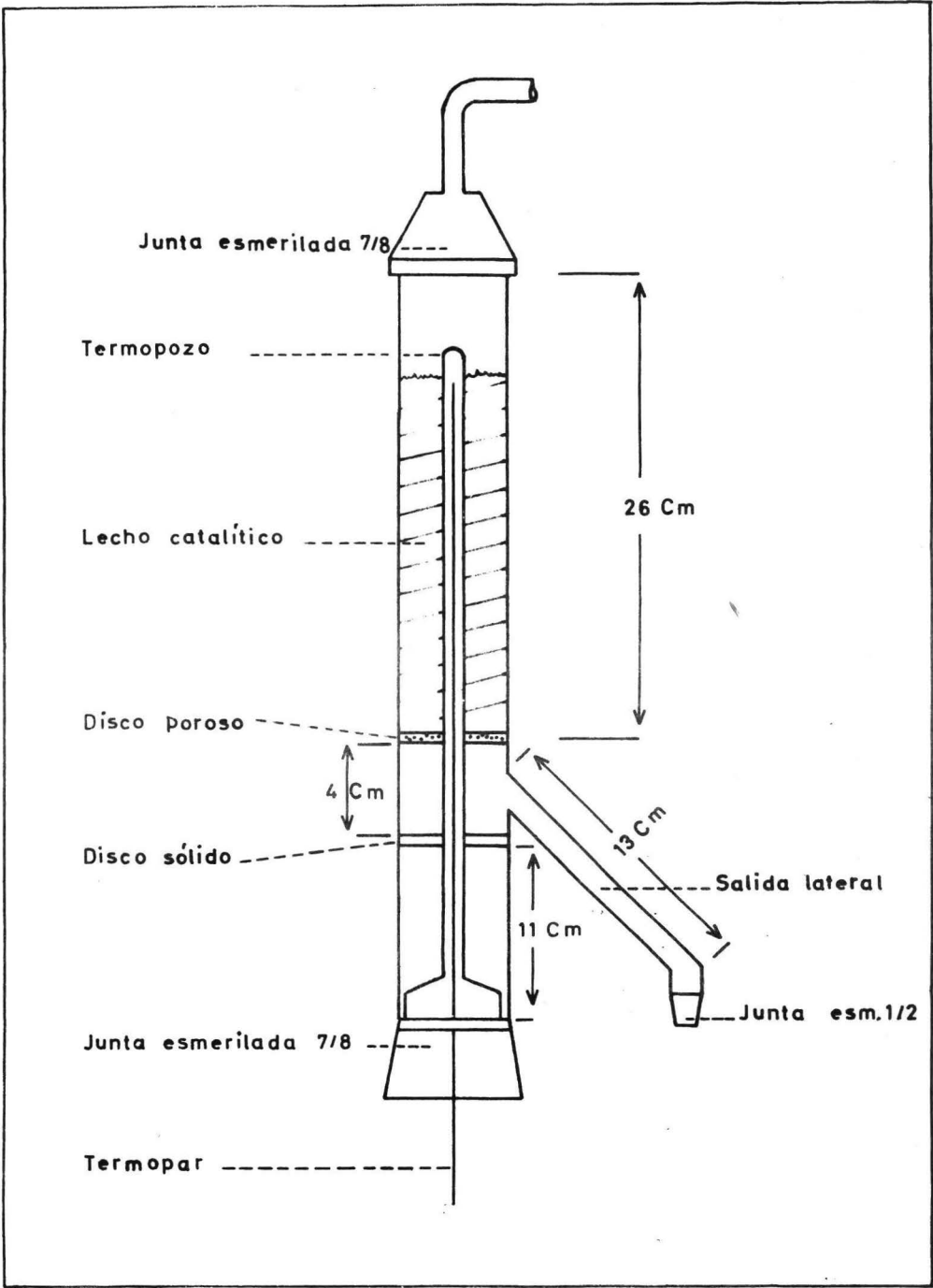


FIGURA 4-2

lida y el termopozo se encuentran ensamblados al tubo, mediante juntas esmeriladas de vidrio.

En el interior del reactor se encuentran acoplados dos discos de vidrio fijos y situados a ambos lados de la salida lateral, con un orificio central que permite el paso del termopozo. El disco superior es de vidrio poroso y tiene la finalidad de soportar al catalizador, permitiendo el paso de gases. El disco inferior es de vidrio macizo y su objetivo es orientar a los gases hacia la salida lateral.

2.2 Accesorios.-

2.2.1 Cilindros a presión.- La carga de dióxido de azufre fue obtenida de Halocarburos S.A. y la de nitrógeno de la compañía AGA. En vista de la inexistencia de cilindros de ácido sulfhídrico a la venta en México, hubo necesidad de conseguirlo en forma indirecta y su descripción se encuentra contenida en la siguiente sección de este capítulo.

A la salida de cada tanque se contó con válvulas reguladoras de presión y manómetros intermedios. Para el ácido sulfhídrico, por problemas de corrosión, hubo necesidad de emplear un regulador de presión de acero inoxidable.

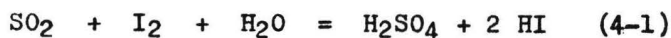
Las líneas intermedias, hasta llegar a los medidores de flujo, fueron de cobre para el dióxido de azufre, de fierro galvanizado para el ácido sulfhídrico y de vi--

drio con manguera de alta presión para el nitrógeno. El gasto a los medidores de flujo fue controlado con válvulas de aguja de acero inoxidable.

2.2.2 Medidores de flujo.- Los medidores de flujo consistieron en tubos de vidrio en U tipo manómetro, a coplados a un tubo capilar de vidrio. Cuando se alimentan gases, este tubo capilar produce una caída de presión -de tectada como diferencia de alturas en las ramas del tubo en U- proporcional al gasto alimentado. Mediante este mé todo sencillo se obtuvo una relación entre el gasto y la diferencia de alturas.

Para el nitrógeno se utilizó mercurio como referencia, y para los medidores de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre se empleó aceite Meriam con colorante especial para manómetros.

La calibración de los medidores de flujo de dióxido de azufre y de ácido sulfhídrico se logró haciéndolos reaccionar con una cantidad determinada de solución de Iodo de concentración conocida y tomando el tiempo consumido _ utilizando almidón como indicador. Las reacciones involucradas son las siguientes,



Dado que ambos gases reaccionan mol a mol con el

iodo, conociendo el número de moles de I_2 presentes en el punto de muestreo y el tiempo que tardan en consumirse según las reacciones 4-1 y 4-2, se calculó el gasto molar suministrado, relacionándolo con la diferencia de alturas alcanzada en el medidor de flujo correspondiente.

La calibración del medidor de flujo de nitrógeno se hizo midiendo el agua desplazada de un embudo de separación en un tiempo determinado. Este embudo fue colocado a la salida del saturador de muestreo. El volumen de agua recogido debe entonces corregirse a condiciones normales por efectos de presión y temperatura, con objeto de relacionarlo con el gasto volumétrico de nitrógeno estandar.

La presión en el punto de muestreo estará dada por la siguiente relación:

$$P = P' - P'' - P^0 \quad (4-3)$$

donde:

- P = Presión en el punto de muestreo
- P' = Presión de entrada al saturador
- P'' = Presión hidrostática de la solución de I_2
- P⁰ = Presión de vapor del agua a temperatura ambiente

por lo tanto:

$$V_{N_2 \text{ stp}} = V_{H_2O} \times \left(\frac{P' - P'' - P^0}{760} \right) \times \frac{273}{273 + T_a} \quad (4-4)$$

Para nuestro caso,

$$P' = 590 \text{ mm Hg}$$

$$P'' = 5 \text{ pulgadas de agua} = 9.34 \text{ mm Hg}$$

$$T_a = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$$

$$P_{T_a}^0 = 17.53 \text{ mm Hg}$$

Substituyendo estos valores en la ecuación 4-4, obtendremos la ecuación 4-5,

$$V_{N_2 \text{ stp}} = 0.69 V_{H_2O} \quad (4-5)$$

Las densidades y volúmenes molares a condiciones normales (21) son los siguientes,

$\rho_{H_2S} = 1.539 \text{ g/lt}$	$\bar{V}_{H_2S} = 22.14 \text{ lt/mol}$
$\rho_{SO_2} = 2.9263 \text{ g/lt}$	$\bar{V}_{SO_2} = 21.89 \text{ lt/mol}$
$\rho_{N_2} = 1.2507 \text{ g/lt}$	$\bar{V}_{N_2} = 22.38 \text{ lt/mol}$

En las figuras 4-3, 4-4 y 4-5 se presentan las gráficas correspondientes a la calibración de los medidores de flujo.

2. 2. 3 Sistema de control de temperatura en el reactor.- El calentamiento del reactor se hizo por medio de una resistencia eléctrica, conectada a un autotransformador o variac para regular la intensidad de corriente suministrada. La temperatura en el lecho catalítico se de

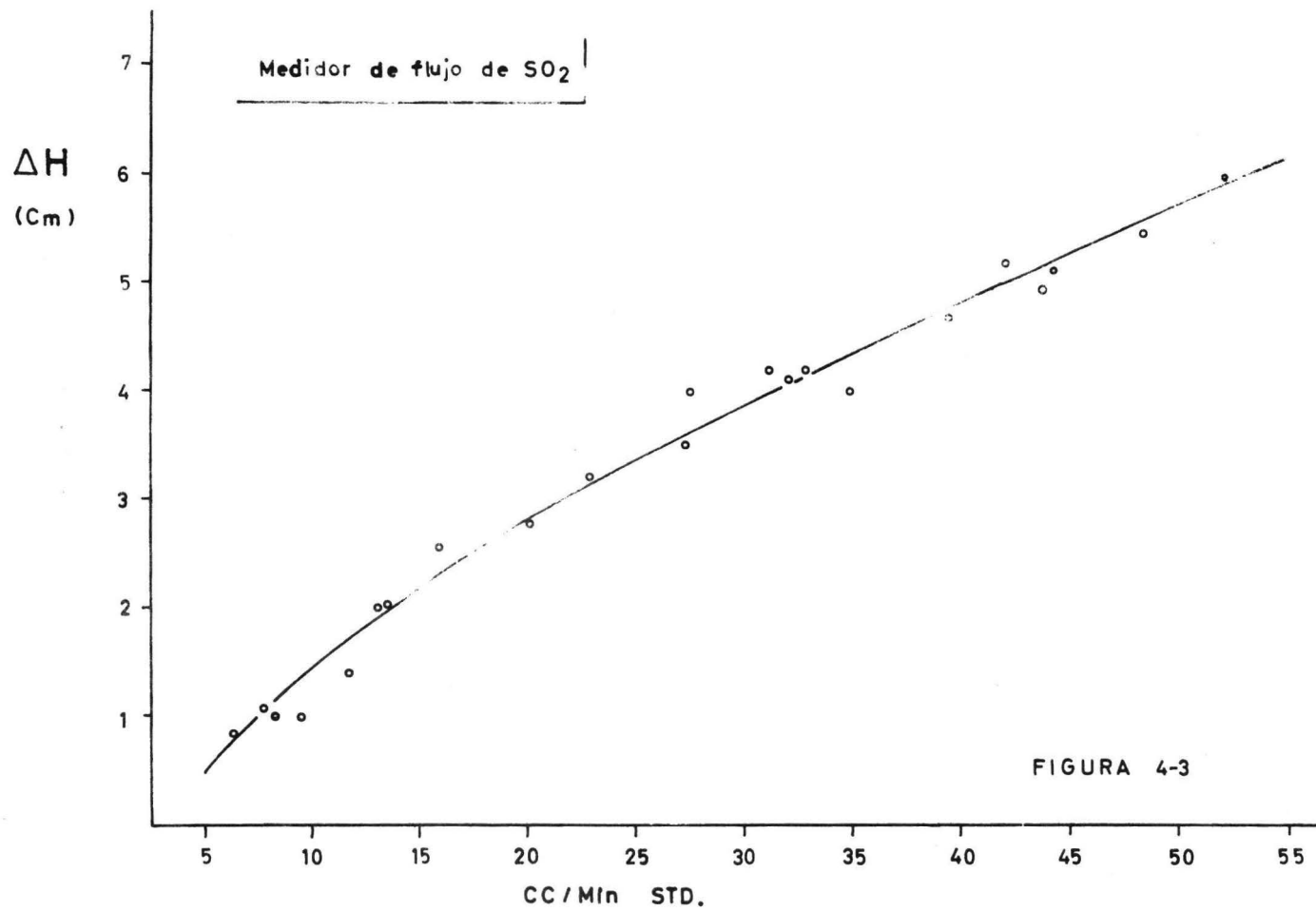


FIGURA 4-3

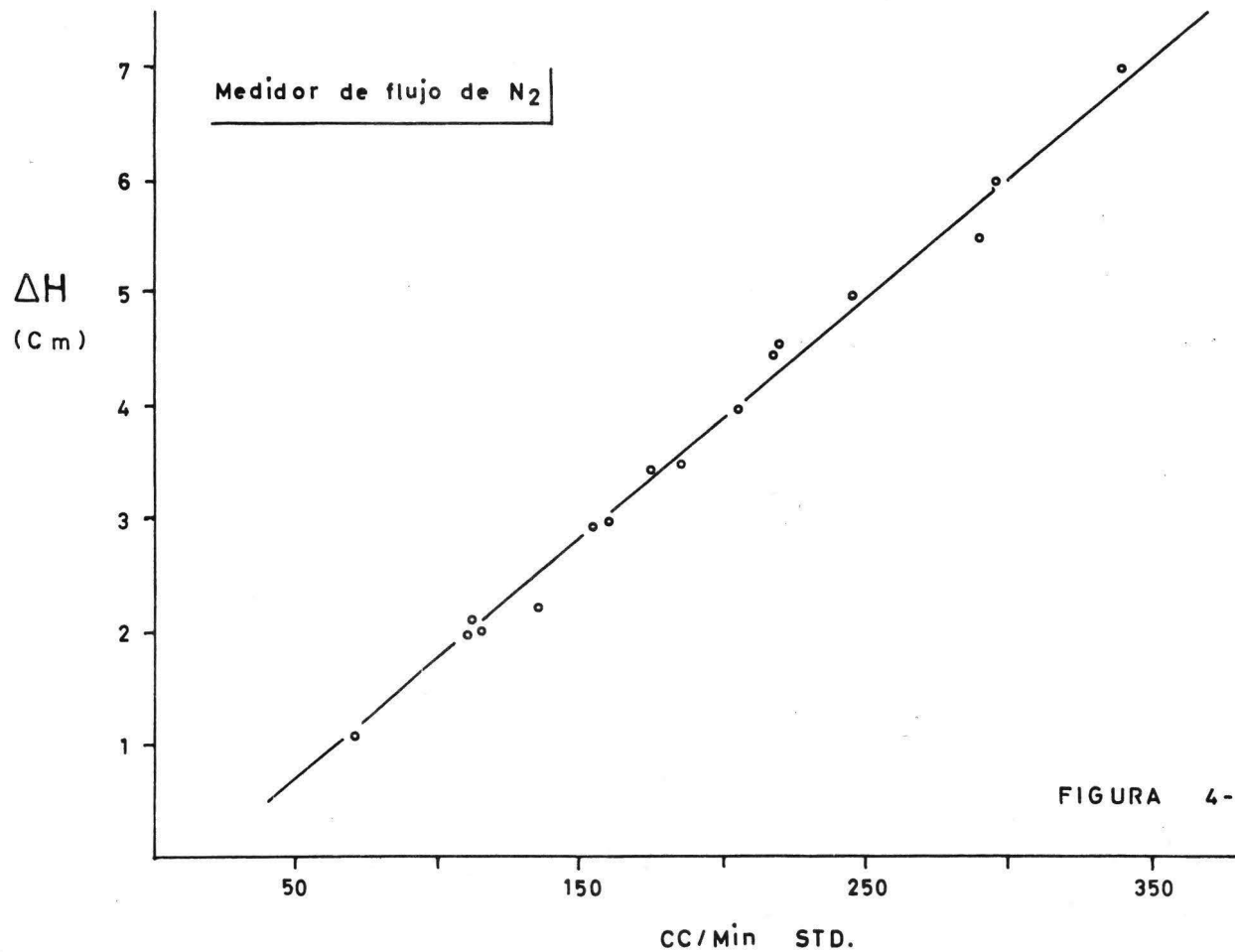


FIGURA 4-4

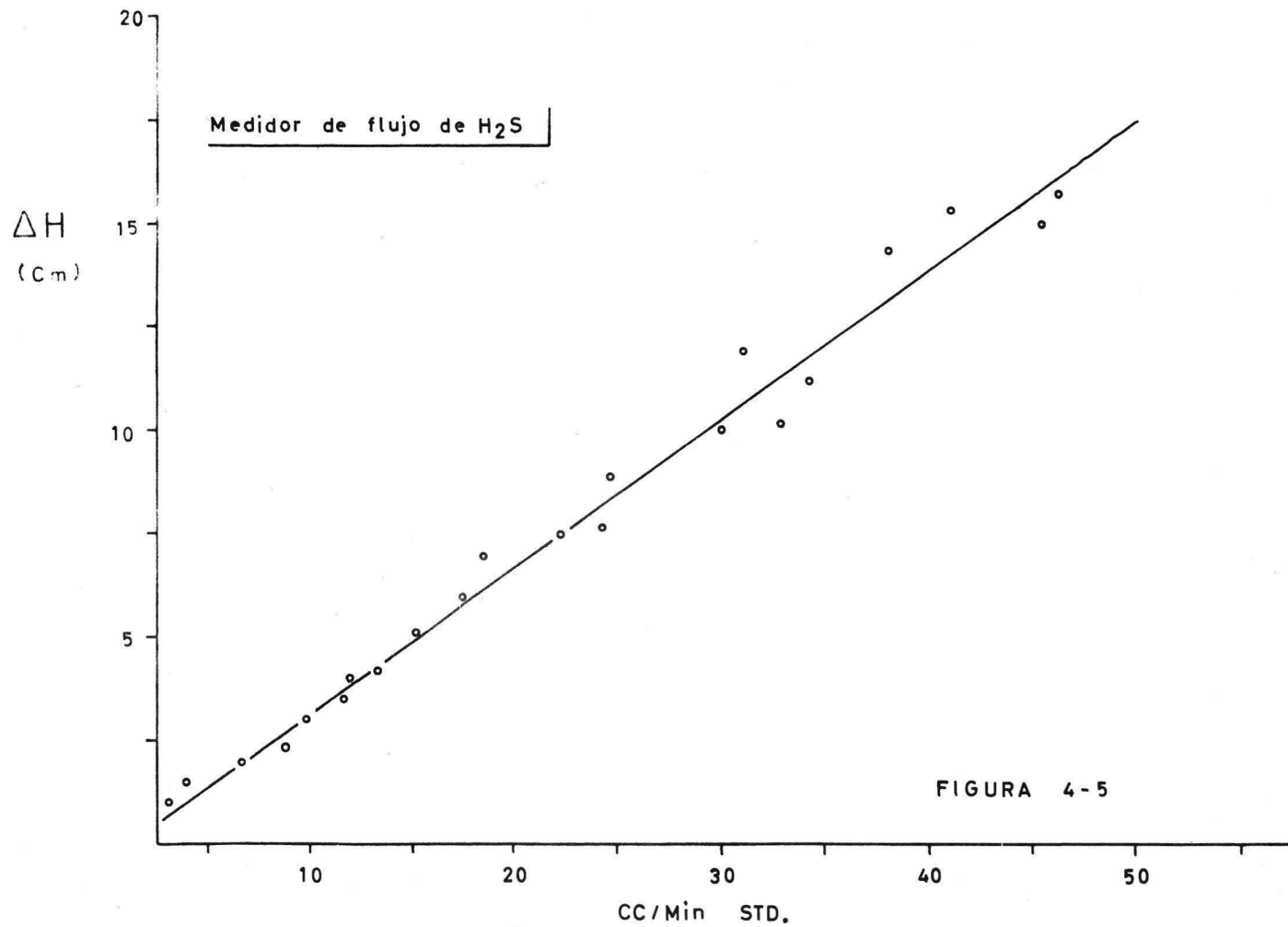


FIGURA 4-5

tectaba con un termopar de fierro-constantano acoplado a un control de temperatura conectado en serie con un relevador de corriente. La operación completa de este sistema es el siguiente. Cuando el termopar detecta la temperatura deseada, el relevador es accionado abriéndose el circuito en la resistencia eléctrica. Si la temperatura detectada es menor a la establecida, el relevador cierra el circuito, suministrándose corriente a la resistencia eléctrica.

2.2.4 Análisis de gases no reaccionados.- Este elemento es constituido por un saturador de vidrio, alto y de diámetro corto, y un sistema auxiliar de agitación mecánica. En el saturador se colocan 25 ml. de solución de iodo de concentración conocida y se llena con agua __ hasta una altura de 15 cm. El flujo de gases no reaccionados -H₂S y SO₂- es calculado según el método utilizado para la calibración de los medidores de flujo en la sección 2.2.2.

El objeto de utilizar agitación mecánica y un saturador alto y de diámetro corto es unicamente lograr un mejor contacto gas líquido.

2.2.5. Líneas del sistema.- Todas las líneas empleadas fueron de vidrio y se utilizó manguera de poli etileno transparente como ensamblador de uniones.

3.- Obtención del reactivo ácido sulfhídrico.

Cabe señalar que este punto constituyó uno de los

principales problemas en el desarrollo de este trabajo.

Para obtener el H₂S, se recurrió al llenado de un cilindro de alta presión, utilizando el método de condensación por enfriamiento.

La fuente de ácido sulfhídrico fue la Refinería "18 de marzo" perteneciente a Petróleos Mexicanos en sus instalaciones de Azcapotzalco, D.F. Para ello se contó con una línea secundaria de H₂S a baja presión de la planta catalítica recuperadora de azufre.

Para determinar las condiciones de condensación se hicieron los siguientes cálculos.

Conociendo la temperatura normal de ebullición del ácido sulfhídrico, la temperatura de condensación en la Ciudad de México estará dada por la ecuación integrada de Clausius-Clapeyron, escrita a continuación,

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_V}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (4-6)$$

Para nuestro caso particular,

$$\Delta H_V = 4463 \text{ cal/mol}$$

$$P_1 = 760 \text{ mm Hg}$$

$$P_2 = 585 \text{ mm Hg}$$

$$T_1 = -60.4^\circ\text{C} = 212.6^\circ\text{K}$$

$$T_2 = \text{Temperatura de condensación a } 585 \text{ mm Hg}$$

Despejando T_2 de la ecuación 4-6 y substituyendo valores:

$$T_2 = -65^{\circ}\text{C}$$

A temperatura ambiente, la presión del ácido sulfúrico líquido será:

$$P_a = P_b \exp \left[\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_a - T_b}{T_a T_b} \right) \right] \quad (4-7)$$

Donde:

$$P_b = 760 \text{ mm Hg}$$

$$T_b = -60.4^{\circ}\text{C} = 212.6^{\circ}\text{K}$$

$$T_a = 20^{\circ}\text{C} = 293^{\circ}\text{K}$$

$$P_a = \text{Presión del H}_2\text{S líquido a temp. ambiente}$$

substituyendo valores y resolviendo,

$$P_a = 17.7 \text{ atm} = 18.28 \text{ Kg/cm}^2$$

Como recipiente de llenado se consiguió un cilindro de fierro de alta presión y se cambió la válvula de salida original por otra de acero inoxidable, con objeto de evitar corrosión. A continuación se colocó una válvula reguladora de presión y un manómetro con alma de acero inoxidable. Las conexiones se hicieron con tubería comercial de fierro galvanizado con costura.

Debido a la alta presión del sulfhídrico líquido a temperatura ambiente, las conexiones mencionadas fueron

sometidas a pruebas de presión previas al llenado, hasta una presión de 35 Kg/cm² con resultados satisfactorios. Estas pruebas se realizaron en el Centro de Materiales de la U.N.A.M.

Siendo, pues, necesario condensar el gas sulfhídrico a una temperatura de -65°C, se decidió utilizar dióxido de carbono sólido -hielo seco- como medio de enfriamiento en virtud de su bajo precio y de que cumplía con los requerimientos planteados. A la presión de la Ciudad de México, la temperatura de sublimación del "hielo seco" es - 84°C.

El equipo para condensar el gas sulfhídrico se presenta en la figura 4-6.

El cilindro de llenado fue colocado en el centro de un tanque de lámina empacado con "hielo seco" y, con objeto de lograr una alta eficiencia en la condensación, la pared interna del tanque fue aislada térmicamente con cartón de asbesto y espuma de poliuretano. La línea de ácido sulfhídrico a baja presión fue unida al cilindro mediante una válvula de aguja de acero inoxidable que permite el paso del gas en ambos sentidos.

La velocidad aproximada de condensación fue de 100 gr de H₂S/ hr y el sistema fue operado durante 11 horas en forma continua.

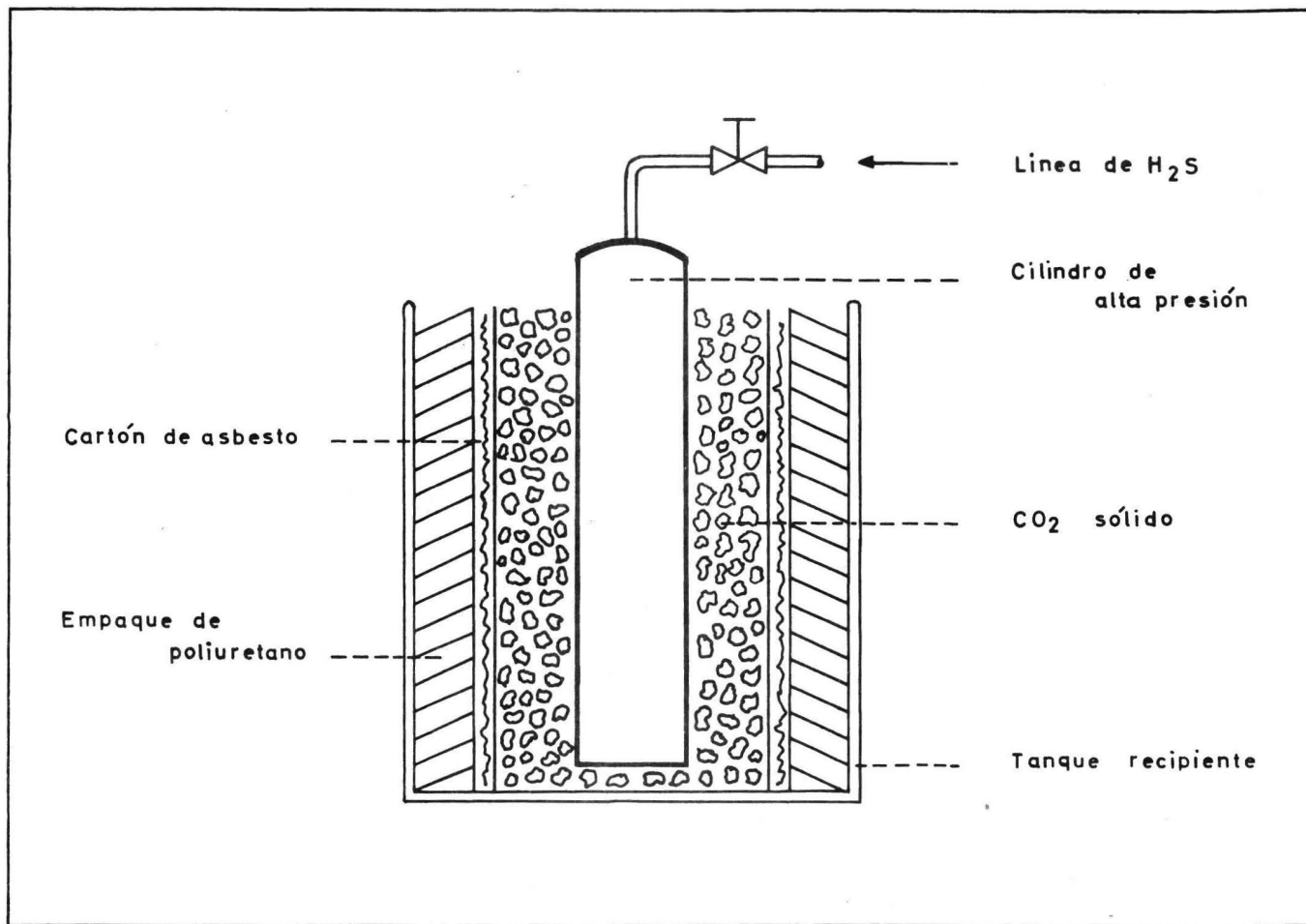


FIGURA 4-6

CAPITULO V

ASPECTO EXPERIMENTAL

5. 1.- Establecimiento de las condiciones de operación.

La forma más frecuente de identificar sistemas correspondientes a reactores químicos, es emplear expresiones resultantes de balances de materia y energía.

Para el caso particular de reactores tubulares con reacción heterogénea, dichos balances corresponden a las siguientes expresiones,

$$r \, dW = Q \, C_{a0} \, dX \quad \text{Balance de masa} \quad (5-1)$$

$$Q \frac{dT}{dW} = \frac{(-\Delta H)_i \, r_i}{C_p} - \frac{1}{C_p} \frac{dQ^+}{dW} \quad \text{Balance de energía} \quad (5-2)$$

donde:

$$Q^+ = U \, A \, (T - T_c) \quad (5-3)$$

y

$\frac{dQ^+}{dW}$ representa la cantidad de calor transferido por unidad de volumen, siendo constante a lo largo del reactor

La conversión X, se define de la siguiente manera:

$$X = \frac{C_{a0} - C_a}{C_{a0}} \quad (5-4)$$

Los límites de integración para las ecuaciones diferenciales que representan a los balances anteriores serán:

$$\text{Si } W = 0 \text{ , } X = 0 \text{ y } T = T_0$$

$$\text{Si } W = W \text{ , } X = X \text{ y } T = T_f$$

En los balances anteriores, existen una serie de parámetros cinéticos y termodinámicos inherentes a la reacción,

Parámetros cinéticos k_i , n_i

Parámetros termodinámicos $(-\Delta H)_i$, C_{pi}

Por otro lado, todos aquellos elementos que no sean parámetros termodinámicos o cinéticos son conocidos como variables de proceso y son definidas como aquellas que pueden ser manejadas arbitrariamente durante el desarrollo del proceso. En toda investigación, es necesario realizar un análisis inicial de la totalidad de estas variables y hacer simplificaciones de acuerdo a información previa.

Las variables de proceso para un reactor tubular pueden clasificarse en dos categorías,

Variables de diseño del proceso independientes	Variables de diseño del proceso dependientes
Cj _o	C o X
W	T
Q	
T _o	
U	
A	
T _c	
Propiedades del catalizador	

Tabla 5-1

Es común, una vez fijadas las necesidades de producción y de rendimiento, utilizar los balances de masa y energía para el dimensionamiento del reactor. En este caso, las variables a manejar se reducen a:

Variables de diseño del reactor
W
T _e
U
A
T _c
Prop. del catalizador

Tabla 5-2

Estas variables de diseño deben seleccionarse para obtener un dimensionamiento adecuado.

Una vez diseñado el reactor, durante la operación únicamente es necesario el control de ciertas variables con objeto de cumplir con los requerimientos establecidos, a saber:

Variables a controlar
durante la operación

C
T

Tabla 5-3

Una vez establecido en análisis anterior, podemos aplicarlo al caso particular de la reacción de Claus.

Los balances de materia y energía estarán descritos por las ecuaciones 5-5 y 5-6,

$$r \, dW = Q \, C_{a0} \, dX \quad (5-5)$$

$$Q \frac{dT}{dW} = \frac{(-\Delta H) \, r}{C_p} - \frac{1}{C_p} \frac{dQ^+}{dW} \quad (5-6)$$

En el presente estudio se trabajó a condiciones isotérmicas. Para ello se empleó un medio externo de calentamiento accionado por un control de temperatura y la mezcla de reactivos alimentados fue diluida en un gas inerte con objeto de eliminar el efecto exotérmico de la reacción. Por la misma razón, el catalizador se diluyó

en carburo de silicio (carborundum) como material sólido inerte y se utilizó un reactor de diámetro pequeño.

En estas condiciones, $dT/dW = 0$, con lo cual el balance de energía es simplificado a la siguiente expresión,

$$(-\Delta H) r = \frac{dQ}{dW} \quad (5-7)$$

A continuación, es necesario fijar los valores de las variables de nuestro sistema reaccionante de acuerdo al interés particular de este estudio. Tales valores no serán óptimos, tomando como referencia a la conversión. Sin embargo, representan un patrón bajo el cual se comparan los diferentes catalizadores en base a su actividad.

5.1.1 Concentración de reactivos a la entrada del reactor (Ca_0)

Según se señaló con anterioridad, es necesario que los reactivos se encuentren diluídos en un inerte para mantener la isotermicidad en el reactor.

En estudios anteriores (7), se emplea una composición de alimentación al reactor simulando las condiciones provenientes del convertidor térmico en el proceso Claus. Esta composición se reporta a continuación en la tabla 5-4.

	<u>% Mol</u>	
Tabla 5-4	H ₂ S	6.78
	SO ₂	3.39
	N ₂	63.00
	H ₂ O	26.83

En el presente estudio, se eliminó el agua con objeto de evitar complejidad en el sistema. La composición empleada se reporta en la siguiente tabla

<hr/>	
% volumen	
H ₂ S	10
SO ₂	9.5
N ₂	80.5

Tabla 5-5

5.1.2 Velocidad de los gases y masa de catalizador.- A partir del balance de masa en un reactor tubular se puede observar una disminución lineal de la conversión al aumentar el flujo.

Por lo tanto, es deseable trabajar en el laboratorio con gastos volumétricos bajos que produzcan conversiones fácilmente detectables.

En reactores catalíticos es común reportar a la conversión como función del parámetro W/F que representa el inverso de la velocidad de los gases.

Las unidades de W/F son (gr catalizador-hr)/(gr-mol). En la figura 5-2 se observa la relación que guardan la conversión y W/F. Con objeto de comparar varios catalizadores, es necesario establecer las curvas correspondientes de W/F contra X. Para ello se definieron 5 diferentes W/F lo suficientemente separados que determinaran conversiones fácilmente detectables. Los valores empleados de W/F varían de 90 (gr-hr)/(gr-mol) a 360 (gr-hr)/(gr-mol).

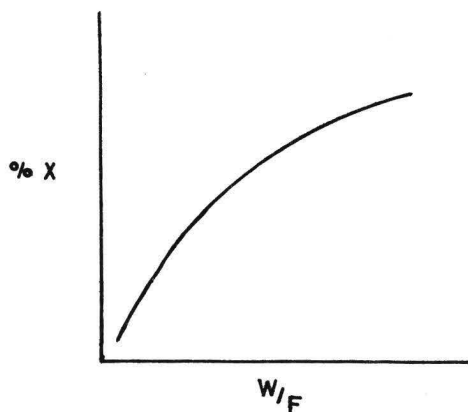


FIGURA 5-2

5.1.3 Temperatura de entrada al reactor.- Dado que el reactor experimental se trabajó a presión atmosférica, se escogió una temperatura de entrada al reactor de 300°C, con lo cual se evita la condensación del azufre.

5.1.4 Tamaño de partícula del catalizador.- Siendo muy variados los tamaños de partícula utilizados en estudios de laboratorio reportados en la literatura, se decidió trabajar con partículas de tamaño promedio malla 14-20, según recomendaciones de Doumani (12).

5.1.5 Coefficiente global de transferencia de calor.- En la operación de reactores de laboratorio, la isothermicidad se logra con dispositivos externos, siendo innecesario el cálculo de la transferencia de calor y por lo tanto del coeficiente global de transferencia de calor.

5.1.6 Area de transferencia de calor.- Con obje

to de evitar acumulación de calor en el lecho catalítico, el reactor se construyó con un área de transferencia grande. Para ello, se empleo una relación $L/D = 6$, donde L es la longitud del lecho catalítico y D el diámetro del reactor tubular.

5. 2.- Experimentación.

5.2.1 Preparación de los catalizadores.- Se emplearon 5 muestras de catalizadores Alúmina-Fierro; dichas muestras fueron preparadas por impregnación bajo diferentes condiciones. En todas ellas se partió de Alúmina con la siguiente especificación:

	<u>% en peso</u>
Al ₂ O ₃	65.0
SiO ₂	0.01
Fe ₂ O ₃	0.01-0.02
Na ₂ O	0.2 - 0.3
Pérdida por calcinación;	34.5
Distribución granulométrica;	el 50% está abajo de 50 micras
Densidad;	2.4 gr/cc

Los parámetros variados durante la impregnación

fueron la concentración de la solución de cloruro férrico y el tiempo de contacto de ésta con la alúmina, dando lugar a muestras con diferente contenido de fierro (30).

Una vez hecha la impregnación, las muestras fueron secadas y calcinadas a 450°C durante 1 hora, transformando el cloruro férrico en óxido férrico y obteniéndose simultáneamente una gran área superficial. Las condiciones de calcinación fueron establecidas previamente (22). Una vez hecho esto, las muestras fueron compactadas en pastillas y fraccionadas al tamaño de partícula adecuado.

A continuación, en la tabla 5-5, se presentan las muestras empleadas y las condiciones de preparación utilizadas,

Muestra	Condiciones de la impregnación			Contenido de fierro en % en peso.
	Concentración de la solución de FeCl ₃ , en % en peso.	Tiempo de contacto en minutos.	Tiempo de vacío previo.	
B	Saturada	-	-	2.5
C	5	180	-	2.3
D	15	30	-	2.3
F	15	30	30	3.1
G	15	60	-	3.4

Tabla 5-5

5.2.2 Cálculo de conversiones.- Una vez conocidos los flujos molares de ácido sulfhídrico y dióxido de azufre tanto a la entrada como a la salida del reactor, -medidores de flujo y toma de muestreo- el cálculo de la conversión es el siguiente.

Entrada al reactor

$$F_o = \frac{\text{g-mol H}_2\text{S}}{\text{min}}$$

$$S_o = \frac{\text{g-mol SO}_2}{\text{min}}$$

$$N_o = \frac{\text{g-mol N}_2}{\text{min}}$$

$$C_{fo} = \frac{\text{g-mol H}_2\text{S}}{\text{lt}}$$

$$C_{so} = \frac{\text{g-mol SO}_2}{\text{lt}}$$

$$C_{no} = \frac{\text{g-mol N}_2}{\text{lt}}$$

Salida del reactor

$$F = \frac{\text{g-mol H}_2\text{S}}{\text{min}}$$

$$S = \frac{\text{g-mol SO}_2}{\text{min}}$$

$$N = \frac{\text{g-mol N}_2}{\text{min}}$$

$$C_f = \frac{\text{g-mol H}_2\text{S}}{\text{lt}}$$

$$C_s = \frac{\text{g-mol SO}_2}{\text{lt}}$$

$$C_n = \frac{\text{g-mol N}_2}{\text{lt}}$$

La conversión referida al H₂S para la reacción de Claus, se define como:

$$X = \frac{C_{fo} - C_f}{C_{fo}} \quad (5-8)$$

de donde:

$$C_f = C_{fo} (1 - X) \quad (5-9)$$

Dado que la relación de concentraciones es igual a la relación de flujos molares,

$$\frac{F}{F_0} = \frac{C_f}{C_{f_0}} \quad (5-10)$$

$$\frac{S}{S_0} = \frac{C_s}{C_{s_0}} \quad (5-11)$$

la conversión en función de flujos molares estará dada por:

$$F = F_0 (1 - X) \quad (5-12)$$

y de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$S_0 - S = 1/2 (F_0 - F) \quad (5-13)$$

de donde,

$$S = S_0 - 1/2 (F_0 - F) \quad (5-14)$$

Sea R la relación de moles de reactivos no reaccionados a moles de inerte,

$$R = \frac{F + S}{N} \quad (5-15)$$

Substituyendo las ecuaciones 5-12 y 5-14 en la ecuación 5-15 y arreglando,

$$RN = F_0 + S_0 - 3/2 F_0 X \quad (5-16)$$

y despejando X,

$$X = \frac{2}{3} \frac{F_o + S_o}{F_o} - \frac{RN}{F_o} \quad (5-17)$$

Como $RN = F + S$, entonces,

$$X = \frac{2}{3} \frac{F_o + S_o}{F_o} - \frac{F + S}{F_o} \quad (5-18)$$

Comprobando la ecuación 5-18 para los valores extremos $X = 0$ y $X = 1$, se tiene,

a) Si $X = 0$, de 5-18, $F_o + S_o = F + S$, lo que indica ausencia de reacción.

b) Si $X = 1$, de 5-18, $F + S = (F_o + S_o) - 3/2 F_o$.

Para gastos que cumplan la estequiometría, $1/2 F_o = S_o$, por lo tanto $F + S = 0$, lo que indica la ausencia de los reactivos en la corriente de salida.

La ecuación 5-18 permite, entonces, el cálculo de conversiones a partir de flujos molares a la salida y la entrada del reactor.

5.2.3 Establecimiento de los W/F de trabajo.-

En la literatura se recomienda el empleo de un espacio velocidad del orden de $1,000(\text{ft}^3/\text{hr})/(\text{ft}^3)$, correspondiente a un $W/F = 196(\text{g-hr})/(\text{g-mol de H}_2\text{S})$ para las condiciones

de este trabajo (12). En base a este dato, se eligieron 5 diferentes valores de W/F lo suficientemente separados para poder definir claramente las curvas de W/F contra X. Estos valores en las unidades correspondientes son 90, 130, 196, 300 y 360. Para ello se emplearon 10 gramos de catalizador y se definieron los flujos volumétricos adecuados. Estos flujos volumétricos referidos a condiciones normales para cada W/F se dan a continuación,

W/F = 90 (g-hr/g-mol)

Q H₂S = 40.9 cc/min
Q SO₂ = 38.8 "
Q N₂ = 329.5 "

W/F = 130 (g-hr/g-mol)

Q H₂S = 28 cc/min
Q SO₂ = 26.6 "
Q N₂ = 225.4 "

W/F = 196 "

Q H₂S = 18.8 "
Q SO₂ = 17.86 "
Q N₂ = 151.3 "

W/F = 300 (g-hr/ g-mol)

Q H₂S = 12.1 cc/min
Q SO₂ = 11.49 "
Q N₂ = 97.4 "

W/F = 360 (g-hr/g-mol)

Q H₂S = 9.9 cc/min
Q SO₂ = 9.4 "
Q N₂ = 79.7 "

CAPITULO VI

RESULTADOS

1.- Observaciones sobre la operación de la instalación.

Con objeto de establecer el porcentaje de error en el sistema, considerando la inexistencia de reacción homogénea, se llevaron a cabo una serie de corridas en _ blanco -sin catalizador-, midiéndose una diferencia promedio de 0.5 cc de reactivos entre la entrada y la salida _ del reactor. Esta cantidad equivaldría a una conversión del 0.7%, despreciable en las determinaciones realizadas.

Las líneas del sistema presentaron claramente de _ positos de azufre, indicando la existencia de arrastre de vapores de azufre después del recipiente de condensación colocado a la salida del reactor.

En el medidor de flujo de nitrógeno, se observó la formación de sulfuro de mercurio al entrar en contacto el ácido sulfhídrico y el mercurio.

El azufre presentó problemas de taponamiento en la salida del reactor, al primer momento de abandonar la zona caliente. Esto se resolvía empleando calentamiento directo con flama.

Antes del reactor, las mangueras de polietileno

transparente adquirieron una coloración amarilla, probablemente por formación de azufre al reaccionar el ácido sulfhídrico y el dióxido de azufre a temperatura ambiente.

2.- Ejemplo de una corrida.

En la tabla 6-1 se presentan, a manera de ejemplo, los resultados obtenidos para determinar la conversión del Porocel, bajo las siguientes condiciones de operación,

$$T = 300^{\circ}\text{C}$$

$$P = 590 \text{ mm Hg}$$

$$W/F = 196 \text{ (g-hr)/(g-mol)}$$

$$N_I = 0.0995 \text{ moles/lt}$$

Recordando las reacciones involucradas en el análisis de productos,



el número de moles de iodo molecular (I_2) en una muestra de 25 ml. de solución de iodo atómico (I) es:

$$0.0995 \frac{\text{moles I}}{\text{lt}} \times \frac{\text{mol I}_2}{2 \text{ mol I}} \times \frac{1 \text{ lt}}{10^3 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 1.243 \times 10^{-3}$$

Corrida	Fo	So	Fo+ So	Tiempo minutos	Moles de I ₂ en 25 ml de solución	F+ S	%X
1	0.858×10^{-3}	0.822×10^{-3}	1.68×10^{-3}	1.7	1.243×10^{-3}	0.731×10^{-3}	73
2	"	"	"	1.2	"	1.035×10^{-3}	49
3	"	"	"	0.916	"	1.356×10^{-3}	25
4	"	"	"	0.783	"	1.587×10^{-3}	7.2
5	"	"	"	0.933	"	1.332×10^{-3}	27
6	"	"	"	0.933	"	1.332×10^{-3}	27
7	"	"	"	0.916	"	1.356×10^{-3}	25
8	"	"	"	0.9	"	1.38×10^{-3}	23

La conversión promedio es 26%

TABLA 6-1

El Porocel empleado en el presente trabajo posee la siguiente especificación,

Guayana RASE Grade Calcined Bauxite

Pérdidas por calcinación	0.28%
SiO ₂	5.74%
TiO ₂	3.13%
Fe ₂ O ₃	1.70%
Al ₂ O ₃ (Por diferencia)	89.15%
Densidad relativa	3.03

3.- Resultados.

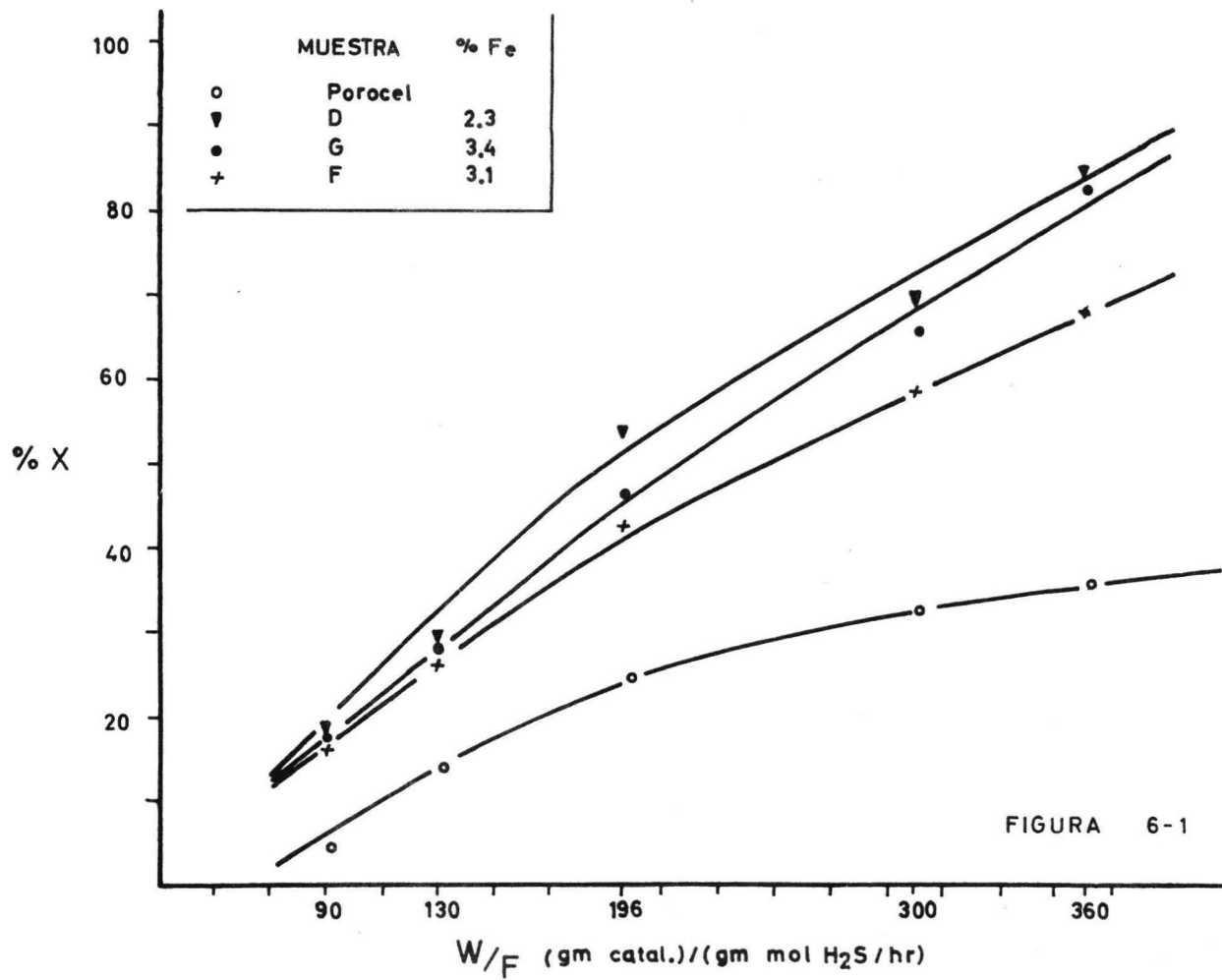
Las conversiones que a continuación se indican, resultan del promedio aritmético de los valores obtenidos para cada corrida.

Catalizador	W/F (gr-hr)/(gr-mol)	% X
Muestra B	90	24
	130	32
2.5% en Fe	196	57
	300	75
	360	89

Catalizador	W/F (gr-hr)/(gr-mol)	% X
Muestra C	90	10
	130	19
	2.3% en Fe	36
	300	55
	360	67
<hr/>		
Muestra D	90	19
	130	26
	2.3% en Fe	43
	300	70
	360	85
<hr/>		
Muestra F	90	17
	130	26
	3.1% en Fe	43
	300	59
	360	68
<hr/>		
Muestra G	90	18
	130	29
	3.4% Fe	47
	300	66
	360	83
<hr/>		
Muestra Alúmina activada	90	14
	130	27
	196	50
	300	64
	360	80
<hr/>		
Muestra Porocel	90	3
	130	15
	196	26
	300	33
	360	36

Estos resultados se encuentran reportados en las gráficas de las figuras 6-1, 6-2 y 6-3.

En la figura 6-1 se comparan 3 muestras preparadas con la misma solución de FeCl_3 (15%). En la figura 6-2 se comparan 3 muestras con porcentajes de hierro similares, pero preparadas bajo condiciones diferentes. En la gráfica de la figura 6-3 se presenta la muestra con mejor conversión en relación a los catalizadores Porocel y alúmina activada.



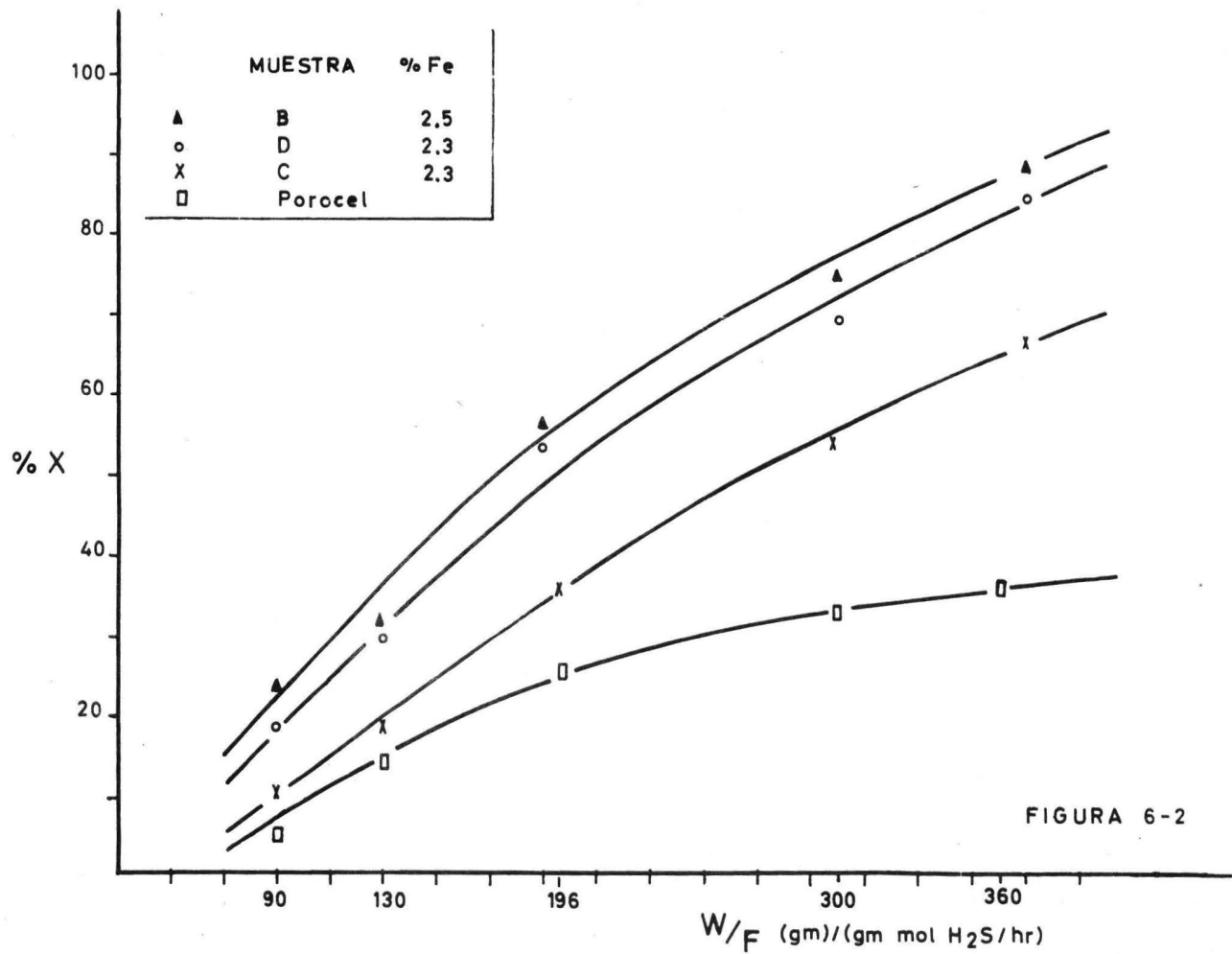


FIGURA 6-2

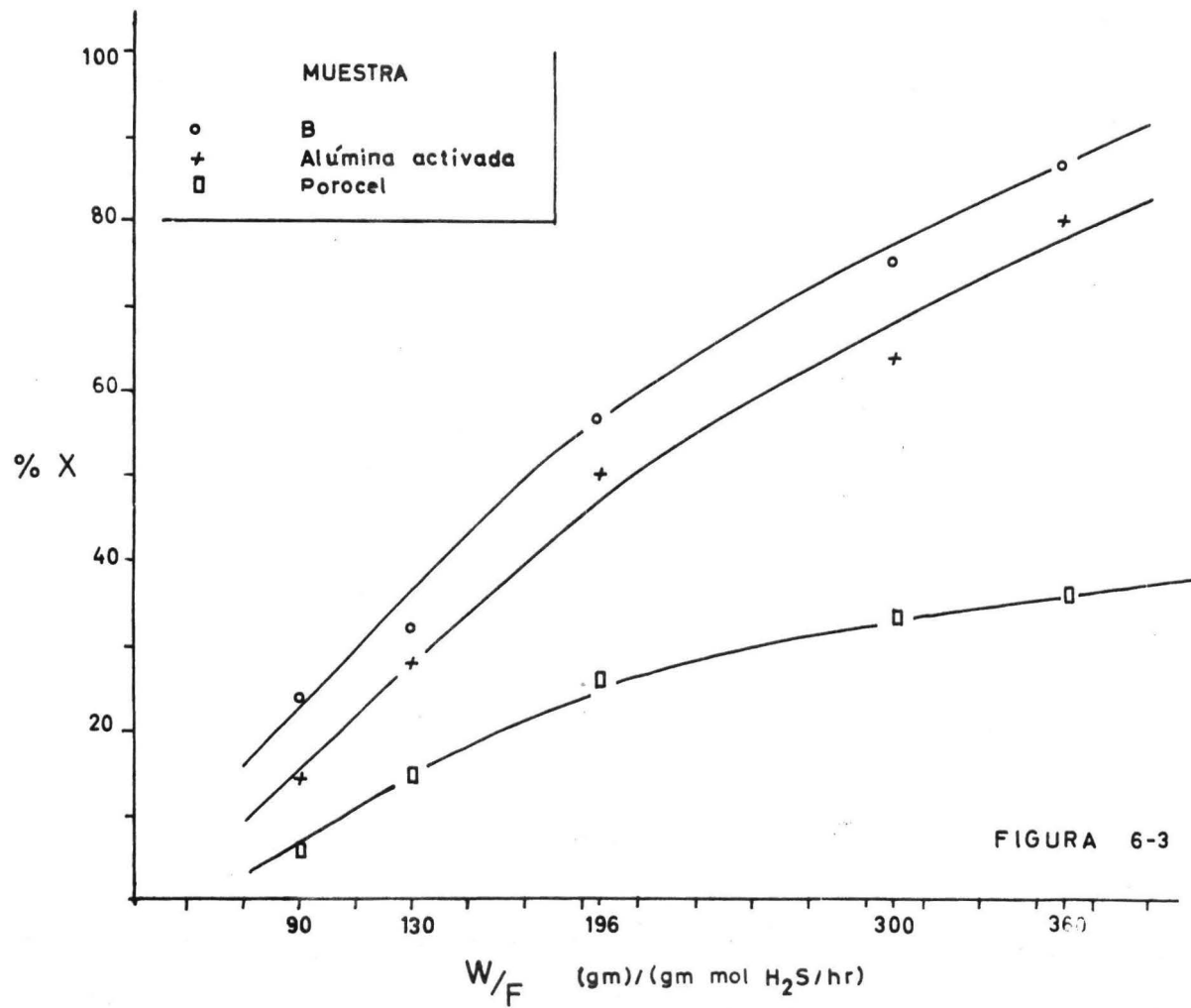


FIGURA 6-3

CONCLUSIONES

De las investigaciones realizadas para llevar a cabo el presente trabajo se pueden desprender dos tipos de conclusiones; unas se relacionan con el sistema experimental utilizado y otras con las pruebas de actividad realizadas en las muestras empleadas como catalizadores.

a) Sistema experimental.

1.- El reactor utilizado cumplió satisfactoriamente con los requerimientos de la investigación. La isothermicidad en todo lo largo del lecho catalítico fue comprobada experimentalmente. Su diseño fue adecuado para lograr comodidad en las operaciones de carga y descarga del catalizador. Debido a lo anterior y a su bajo costo de construcción, este tipo de reactores puede ser empleado en investigaciones posteriores de esta naturaleza.

2.- La isothermicidad lograda puede comprobarse en forma indirecta al observar la continuidad de las curvas de conversión presentadas en las figuras 6-1, 6-2 y 6-3. Estos es, variaciones pequeñas en la temperatura implican cambios apreciables en la conversión en equilibrio, según se observa claramente en la figura 2-2.

3.- No se observaron depósitos de azufre en el interior del reactor. Esto determina un alto grado de confiabilidad en el sistema de calentamiento empleado.

4.- Los dispositivos empleados para la toma de muestras en los productos de la reacción, y el método de análisis utilizado permitieron asegurar en forma satisfactoria la reproducibilidad de las corridas experimentales.

5.- El método empleado para obtener el reactivo ácido sulfhídrico fue adecuado, por conjuntarse una pureza aceptable y un bajo costo.

b) Catalizadores empleados.

A partir de las gráficas de resultados presentadas en las figuras 6-1, 6-2 y 6-3, se observa que todas las muestras empleadas presentan sensiblemente una mayor actividad que el catalizador industrial Porocel. Esta diferencia es aún más evidente al operar con flujos pequeños; las muestras preparadas tienden a alcanzar conversiones cercanas a la del equilibrio, mientras que la curva del Porocel tiende a hacerse asintótica a una conversión de 40%.

En la preparación de los catalizadores tratados se siguieron los siguientes pasos,

- Impregnación del ión fierro en alúmina
- Secado
- Calcinación
- Compactación de los polvos
- Fraccionamiento de las partículas

Las diferentes muestras fueron preparadas a las mismas condiciones durante estas etapas, a excepción de la impregnación, en la cual, las condiciones fueron variadas.

Los parámetros bajo estudio durante la impregnación fueron los siguientes (30),

- Contenido de ión fierro en el catalizador
- Tiempo de contacto alúmina-solución de cloruro férrico
- Tiempo de vaciado de los poros previo al contacto.
- Concentración de la solución de cloruro férrico

Por consiguiente, las pruebas de actividad mostradas en las figuras 6-1, 6-2 y 6-3 deben interpretarse en base a los parámetros antes indicados; parámetros que fueron variados según se muestra en la tabla 5-5. Esta interpretación está condicionada a la suposición de que las características adquiridas durante la calcinación (área superficial y distribución de centros ácidos) son los mismos en todas las muestras utilizadas.

Estos nos conduce, entonces, al establecimiento de las siguientes conclusiones.

1.- La muestra B presenta la mayor actividad. Este hecho puede explicarse en base a alguna de dos razones; por el contenido de fierro o bien, por la forma en que fue impregnada.

Si bien no se puede dilucidar claramente cual de estos factores es responsable de la mayor actividad, el hecho de haber determinado la actividad a 4 muestras de catalizadores -de diferente composición- impregnadas con soluciones relativamente diluídas y obtener de ellas actividades similares, nos lleva a sugerir que la mayor actividad mostrada por la muestra D se debe a la impregnación usando una solución de alta concentración.

2.- En la figura 6-2 se comparan las muestras C y D, ambas con 2.3% de fierro y preparadas con diferentes concentraciones de la solución de cloruro férrico y diferentes tiempos de contacto. Se deduce de lo anterior, nuevamente, que resulta en una mayor actividad el emplear soluciones concentradas de $FeCl_3$.

3.- La observación hecha en las conclusiones anteriores se presenta otra vez por el hecho de que la muestra C, preparada con la solución de cloruro férrico más diluida, presenta la menor actividad de todos los catalizadores impregnados.

4.- Un aumento apreciable en el contenido de fierro, en relación al 2.5% de la muestra B, de ninguna manera se traduce en un aumento de la actividad. Esta observación sugiere la delimitación del contenido de fierro a utilizarse en la preparación de un catalizador para la reacción de Claus.

5.- La muestra F, impregnada previa evacuación de aire, no mostró una actividad superior a las muestras impregnadas en forma directa. Esto pone de manifiesto la inutilidad de dicha evacuación.

Dado que el presente trabajo forma parte de un proyecto dirigido a la preparación de un catalizador para la reacción de Claus, creemos necesario hacer una serie de sugerencias para su continuación.

- Impregnar con cantidades de solución saturada de cloruro férrico que eviten el empleo de filtrado.
- Hacer variaciones del contenido de fierro en una vecindad cercana al 2.5%.
- Hacer pruebas de actividad a temperaturas diferentes a la empleada en esta tesis.
- Trabajar con una composición de alimentación que simule las condiciones de operación industrial, estos es, incluir el contenido adecuado de agua según se induca en la tabla 5-4.
- Realizar un estudio del mecanismo de la reac--

ción y determinar el efecto producido por el ión fierro.

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

- (1) A.H. Vroom.- New uses for sulfur: the canadian view point. Hydrocarbon Processing, Vol. 51 No. 7, julio de 1972.
- (2) F.G. Sawyer.- Sulfur from sour gases. Ind. & Eng. Chem., octubre de 1950.
- (3) J.K. Chowdhury.- Recovery of elementary sulfur from gases containing sulphuretted Hydrogen. J. Indian Chem. Soc. 20, 253-260 (1943).
- (4) C.F. Claus.- British Patent 5958 (diciembre de 1883).
- (5) R.A. Graff.- Sulfur from petroleum gases. The Oil & Gas Journal, febrero 17, 1949.
- (6) H.S. Bryant.- Enviroment needs guide refinery sulfur recovery. The Oil & Gas Journal, marzo 26, 1973.
- (7) B.W. Ganson.- Sulfur from Hydrogen Sulfide. Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 4, abril 1953.
- (8) D.K. Beavon.- Add-on process slashes Claus tail-gas pollution. Chemical Engineering, diciembre 13, 1971.
- (9) J.G. Naber.- New Shell process treats Claus off-gas. Chemical Engineering Progress, Vol. 69, No. 12, diciembre de 1973.
- (10) J.G. Vlek.- Glove solves pressing air-pollution problem with new-type sulfur-recovery unit. The Oil & Gas Journal, julio 6, 1953.
- (11) H. Grekel.- Package plants for sulfur recovery. Chem. Eng. Prog. Vol. 61, No. 9, septiembre de 1965

- (12) T.F. Doumani.- Recovery of sulfur from sulfur dioxide waste gases. Ind. and Eng. Chem, Vol. 36, No. 4, abril de 1944.
- (13) Recovery of sulfur from petroleum.- Oil in Canada, octubre 21, 1957.
- (14) I.G. Dalla Lana.- A kinetic study of the catalytic reaction of H₂S and SO₂ to elementary sulfur. Proceeding of the 5th. European International Symposium on Chemical Engineering, 2-4 mayo de 1972. Amsterdam. Paper Section 2, pp. B2-9 a B2-18. Amsterdam, Elsevier Publishing Co. 1972.
- (15) I.G. Dalla Lana.- Infrared studies of the adsorption and surface reactions of Hydrogen sulfide and sulfur dioxide on some aluminas and zeolites. Journal of Catalysis, 21, 270-281, (1971).
- (16) S.E. Khalafalla.- Catalytic reduction of SO₂ on iron alumina. Ind. & Eng. Prog, Vol. 10, No. 2, 1971.
- (17) S.E. Khalafalla.- Active sites for catalytic reduction of SO₂ with CO on alumina. Journal of Catalysis. 24, 121-129 (1972).
- (18) S.E. Khalafalla.- The role of metallic components in the iron-alumina bifunctional catalyst for reduction of SO₂ with CO. Journal of catalysis. 24, 129-133 (1972).
- (19) J.B. Peri.- J. Phys. Chem. 69, 220 (1965).
- (20) S.E. Khalafalla.- Kinetic evidence of a reactive intermediate in reduction of SO₂ with CO. Journal of Catalysis. 29, 264 (1973).
- (21) J.H. Perry.- Chemical Engineers Handbook, cuarta edición, Mc. Graw Hill, 1963.

- (22) A. López Munguía. Preparación de un catalizador para la reacción de Claus: activación térmica de alúmina. Tesis profesional, 1974, Facultad de Química, UNAM.
- (23) H.A. Gollmar.- Chemistry of the Thylox Gas Purification Process. Ind. & Eng. Chem. Vol. 26, No. 2, febrero de 1934.
- (24) W.A. La Lande.- Bauxite as a drying adsorbent. Ind. & Eng. Chem., Vol 36, No. 2, febrero de 1944.
- (25) C.B. Barry.- Reduce Claus sulfur emission. Hydrocarbon Processing, Vol. 51, No. 4, abril de 1972.
- (26) M.J. Pearson.- Developments in Claus catalysts. Hydrocarbon Processing, Vol. 52 No. 21, febrero de 1973, primera sección.
- (27) R.E. Balzhiser.- Chemical Engineering Thermodynamics. Prentice Hall International.
- (28) R.H. Grifith.- Contact Catalysis. Oxford University Press, 1957.
- (29) O. Levenspiel.- Chemical Reaction Engineering. Segunda edición, John Wiley & Sons, 1972.
- (30) Rodríguez S. Susana.- Tesis profesional, Facultad de Química, UNAM, en desarrollo.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

CENTRO DE SERVICIOS DE COMPUTO

COMPILADOR FORTRAN, NIVEL 2.5.015, BURROUGHS B0700

JUEVES 8 DE AGOSTO DE 1974 00:56 PM.

NOMBRE DEL PROGRAMA = CLAUS/EQU1.

C PROGRAMA PARA CALCULAR LA CONVERSION EN EQUILIBRIO A 300 GRADOS CENT.
C X1 ES LA CONVERSION DEL S6
C X2 ES LA CONVERSION DEL S8

```

X2=0.735
1 X1=0.332*(X2**0.75)
RE=((X1+X2)*(X1**0.25)*((9.96-(0.25*X1)-(0.312*X2)**0.25)))/(1.-X
11-X2)*((1.92-X1-X2)**0.5))
IF (RE.GE.3.E04) GO TO 5
X2=X2+C.00001
GO TO 1
5 H=X1+X2
PRINT 2,X1,X2;H

```

```

2 FORMAT(///,2X,"RESULTADO",///,4X,"CONVERSION S6=",F9.6,10X,"CONVE
RSION S8=",F9.6,///,4X,"CONVERSION EN EQUILIBRIO A 300 C=",F9.6)
CALL EXIT
END

```

```

C 003:0000:5
C 003:0000:5
C 000:0000:5
START OF SEGMENT 002
C 002:0000:0
C 002:0002:3
C 002:0007:4
C 002:0014:2
C 002:0018:5
C 002:001D:0
C 002:001F:4
C 002:0020:1
C 002:0021:3
FIX IS 0006 LONG
C 002:002B:2
C 002:002B:2
C 002:002B:2
C 002:002C:1
C 002:002C:1
FORMAT SEGMENT 002 IS 001E LONG.
SEGMENT 002 IS 0033 LONG

```

APPENDICE A

RESULTADO

CONVERSION S6= 0.263845

CONVERSION S8= 0.736120

CONVERSION EN EQUILIBRIO A 300 C= 0.999965