



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a presión atmosférica

Autor

Jorge Conchello Bauto

Director

Juan Manuel Colom

Ponente

Dra. María Ujué Alzueta Ania



DECLARACIÓN DE
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Jorge Conchello Bauto

con nº de DNI 73161068-T en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado _____, (Título del Trabajo)

Estudio de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H₂S) a presión atmosférica

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 20 de Abril de 2017

Fdo: Jorge Conchello Bauto

Quiero agradecer a Juan Manuel Colom su gran apoyo y dedicación, así como el excelente trato recibido.

Agradecer también a la Doctora María Ujué Alzueta Ania su ayuda prestada, consejos y atención.

Por último agradecer a mi familia, su apoyo incondicional.

1. Introducción y objetivos	1
2. Antecedentes	2
2.1 Influencia de la atmósfera reaccionante	3
2.1.1 Oxidación a presión atmosférica	3
2.1.2 Oxidación a presión.....	4
2.1.3 Otros estudios.....	4
3. Metodología experimental	5
3.1 Descripción de la instalación experimental	5
3.2 Descripción de la metodología experimental	7
4. Análisis de resultados	11
4.1 Condiciones reductoras	11
4.2 Condiciones ligeramente reductoras	15
4.3 Condiciones estequiométricas	19
4.4 Condiciones oxidantes	23
5. Modelado cinético	26
5.1 Modelado cinético	26
5.2 Software y modelos utilizados	26
6. Conclusiones	32
7. Bibliografía	33
Anexo A Instalación experimental	35
A.1 Instalación experimental.....	35
A.1.1 Sistema de alimentación de gases.....	35
A.1.2 Sistema de alimentación de reacción	37
A.1.3 Sistema de análisis de gases.....	41
Anexo B Resultados experimentales parciales	46
B.1 Condiciones reductoras	47
B.1.1 Oxidación simple.....	47
B.1.2 Oxidación con agua	48
B.1.3. Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno	49
B.2 Condiciones ligeramente reductoras	50
B.2.1 Oxidación simple.....	50
B.2.2 Oxidación con agua	51
B.2.3. Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno	52
B.3 Condiciones estequiométricas	53
B.3.1 Oxidación simple.....	53
B.3.2 Oxidación con agua	54
B.3.3. Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno	55
B.4 Condiciones oxidantes	56
B.4.1 Oxidación simple.....	56
B.4.2 Oxidación con agua	57
B.4.3. Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno	58
B.5 Experimentos excluidos.....	59
B.5.1 Experimentos excluidos en condiciones reductoras	59
B.5.2 Experimentos excluidos en condiciones ligeramente reductoras	60
B.5.3. Experimentos excluidos en condiciones estequiométricas	61
B.5.4. Experimentos excluidos en condiciones oxidantes	62
Anexo C Comparativa entre datos teóricos y experimentales	64
C.1 Comparativa en condiciones reductoras	64
C.2 Comparativa en condiciones ligeramente reductoras	66

C.3 Comparativa en condiciones estequiométricas	68
C.4 Comparativa en condiciones oxidantes	70
Anexo D Software Chemkin-Pro	73
D.1 Introducción	73
D.2 Estructura del programa	73
Anexo E Mecanismo de reacción	75
E.1 Mecanismo de reacción	75
E.2 Reacciones	75

1. Introducción y objetivos

El sulfuro de hidrógeno (H_2S) se encuentra en proporciones relevantes en el gas natural, el biogás o el gas de *fracking*, variando éstas entre el 0 y 30% [1]. Su naturaleza tóxica y la generación de óxidos de azufre en su combustión (SO_x), junto a los óxidos de nitrógeno (NO_x), provocan que en combinación con el agua se forme ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) respectivamente, pudiendo causar lluvia ácida o corrosión en los equipos y las conducciones en las que se encuentren presentes. También pueden contribuir a la formación *smog* sulfuroso (niebla causada por la contaminación del aire por azufre u hollín) [2].

Actualmente los gases combustibles contaminados por H_2S se someten a procesos de purificación con el objetivo de eliminarlo. Estos procesos tienen costes elevados que podrían hacer inviable económicamente la utilización de estos gases. Con el objetivo de reducir costes y simplificar el procesado de los mismos, eliminando el proceso de purificación, se está planteando el uso directo de estos gases combustibles, es decir, sin eliminar el H_2S .

La tendencia tradicional de eliminar este compuesto para evitar su combustión ha provocado que la información relativa al proceso de oxidación del H_2S sea muy limitada. Aunque se está investigando sobre cómo conseguir una oxidación con la mínima cantidad de dióxido de azufre (SO_2) posible y conseguir que se forme hidrógeno elemental (H_2), el cual es aplicable en sectores como el del petróleo o la producción energética.

Los óxidos de nitrógeno (NO_x), son compuestos que se forman normalmente en procesos industriales y cuyos límites de emisión son cada vez más bajos [3], debido a la cantidad de problemas asociados a ellos se deben eliminar o reducir. En el presente trabajo se va a someter a análisis su influencia en el proceso de oxidación de sulfuro de hidrógeno ya que pueden estar presentes de forma conjunta durante el proceso de combustión.

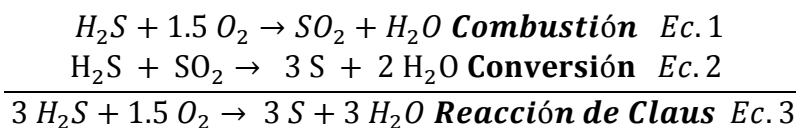
En este contexto, el objetivo de este trabajo es estudiar la oxidación del sulfuro de hidrógeno en condiciones bien controladas en un reactor de fase homogénea a presión atmosférica. Para ello, se evaluará su conversión en diferentes atmósferas reaccionantes y en un amplio rango de temperaturas. Los resultados obtenidos permitirán evaluar el posible aprovechamiento de gases combustibles con alta presencia de H_2S , determinar las condiciones óptimas de operación para la combustión de este gas y evaluar influencia de NO_x en el proceso de oxidación.

2. Antecedentes

La influencia del sulfuro de hidrógeno en gases combustibles no ha sido estudiada en profundidad ya que en la mayoría de procesos químicos en los que aparece, dada su naturaleza tóxica y contaminante, se ha trabajado siempre en separarlo. Además, si forma parte de procesos en los que se utilizan catalizadores de metales nobles, la presencia del H₂S está totalmente desaconsejada ya que tiende a envenenar el catalizador [4].

El H₂S es una de las impurezas habituales junto a los CO₂ del gas de síntesis, entendiéndose por gas de síntesis un combustible gaseoso que se ha obtenido a partir de sustancias ricas en carbono sometidas a procesos químicos a altas temperaturas. Para eliminarlo existen varios procedimientos de purificación que utilizan diferentes absorbentes como el metanol (CH₃OH) a -40 °C y 60 bar (Proceso Rectisol) o la N-Metilpirrolidona a presión (Proceso Purisol) [5].

Por lo general a la salida de procesos de separación como los anteriores, el H₂S es enviado a hornos dónde se produce el proceso Claus, cuyo objetivo es la purificación de gases efluentes que contienen sulfuro de hidrógeno a azufre a través de una serie de reacciones [6]. La conversión de H₂S se produce en hornos, denominados hornos de Claus, donde este se oxida de manera controlada con aire, de manera que un tercio del H₂S es oxidado a dióxido de azufre (SO₂). El dióxido de azufre reacciona con el H₂S restante para formar azufre y vapor de agua en convertidores catalíticos. A continuación se muestra la Ecuación 1, correspondiente a la primera etapa (combustión), llevada a cabo en hornos y la ecuación 2 para la segunda etapa (conversión) que se produce en los convertidores catalíticos, todo ello a temperaturas comprendidas entre los 900 y 1300 °C [7].



La normativa medioambiental se está volviendo cada vez más exigente en lo relativo a emisiones de SO_x y otros [3], por lo que una de las estrategias para disminuir las emisiones es aumentar el rendimiento de las unidades de recuperación de azufre, en las que se produce el Proceso Claus.

Existen estudios que tratan de conocer en profundidad el proceso Claus modificado cuyo objetivo es optimizar la recuperación de azufre aumentando la capacidad del proceso y la recuperación energética. Además, el proceso puede operar en distintas configuraciones según la aplicación a la que se destine la unidad que

tratan de optimizar, modifican la temperatura de alimentación de los reactivos, minimizar las emisiones o maximizar la producción de azufre [8].

El presente trabajo plantea el uso directo de combustibles con presencia de sulfuro de hidrógeno (H_2S), de modo que su combustión se realice en condiciones que minimicen en lo posible los problemas derivados de la presencia de H_2S . Para ello, es fundamental conocer cómo se produce la conversión del sulfuro de hidrógeno, en condiciones típicas de los procesos de combustión. En concreto, se van a realizar experimentos para estudiar diferentes condiciones de operación, trabajando entre 500 y 1100 °C, con distintas atmósferas reaccionantes y composiciones de alimentación varias.

Como todo proceso químico las condiciones de operación son determinantes en el resultado final del proceso, a continuación se explica brevemente algunas de los comportamientos observados para distintas condiciones de operación.

2.1 Influencia de la atmósfera reaccionante

Al tratarse de una oxidación la naturaleza de la atmósfera reaccionante va a jugar un papel determinante en el desarrollo de la reacción. Para ello se define el parámetro lambda (λ) que representa el cociente entre el oxígeno introducido y el oxígeno estequiométrico, con respecto a la reacción de oxidación de sulfuro de hidrógeno ($H_2S + 1.5 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$). Dependiendo del valor de éste, se tiene:

- Atmósfera reductora $\lambda < 1$
- Condiciones estequiométricas $\lambda = 1$
- Atmósfera oxidante $\lambda > 1$

2.1.1 Oxidación a presión atmosférica

Existen estudios de oxidación de sulfuro de hidrógeno en concentraciones comprendidas entre 100 y 520 ppm en un reactor de cuarzo a presión atmosférica [9], en los que se ensaya con oxígeno en concentraciones que van desde 200 a 1000 ppm ($1.3 > \lambda > 6.7$), y elevadas temperaturas (entre 677 y 877 °C).

Se observó que, a medida que la atmósfera se vuelve más oxidante, se favorece la formación de óxidos de azufre (SO y SO_2). En el otro sentido, cuanto menor sea la concentración de oxígeno, habrá mayor presencia de azufre elemental, en forma sólida: S (s) o en forma de gas como disulfuro, S_2 (g). Se pudo ver un color amarillento en las paredes del reactor fruto de la formación de azufre. En estos experimentos se recubrió el reactor con trióxido de boro (B_2O_3), observándose que evita que se

produzcan reacciones catalíticas indeseadas, aunque los autores no pueden asegurar que el cuarzo catalice o sea el recubrimiento con boro el que inhiba la reacción de oxidación de H_2S [9].

2.1.2 Oxidación a presión

Song y cols. [10] en estudios en los que se trabaja a presión entre 30 y 100 bares, también concluyen que la cantidad de oxígeno adicionada influencia de manera determinante el comportamiento de la reacción. La temperatura de inicio de la reacción es diferente en condiciones oxidantes o estequiométricas. Para condiciones oxidantes, valores de λ mayores de la unidad, dependiendo de la presión de operación y el tiempo de residencia en el reactor, la reacción ocurrirá entre 227 y 277 °C. Si las condiciones son estequiométricas la reacción inicia a 327 °C con una tasa de consumo de sulfuro de hidrógeno que no sufre aumentos significativos hasta los 627 °C. En ambos casos la reacción se inicia antes que operando a presión atmosférica.

También se observó que, para condiciones estequiométricas, el sulfuro de hidrógeno podrá oxidarse para dar dióxido de azufre (SO_2) o azufre (S_2). Y en condiciones oxidantes, el sulfuro de hidrógeno se oxida por completo a dióxido de azufre (SO_2).

2.1.3 Otros estudios

En bibliografía, se han encontrado otros trabajos relacionados con sulfuro de hidrógeno en los que se abordan diferentes aspectos. Estos trabajos se resumen a continuación.

Algunos artículos relacionados indirectamente con la oxidación del sulfuro de hidrógeno, estudian la posibilidad de producir hidrógeno en las unidades de recuperación de azufre (SRU) del proceso Claus, en las que además del proceso de combustión se produciría también pirólisis del sulfuro de hidrógeno con energía procedente de gases de escape o corrientes de proceso con calor de desecho, por lo que se produce hidrógeno con el consiguiente ahorro debido a la integración energética [11].

La producción de hidrógeno a partir de sulfuro de hidrógeno también se ha estudiado, tratando de optimizar la reacción de oxidación para conseguir altas conversiones de sulfuro de hidrógeno y bajas concentraciones de dióxido de azufre, intentando maximizar la cantidad de hidrógeno. Estos objetivos se consiguen trabajando en condiciones reductoras, alimentando el 20% del oxígeno

estequiométrico y a temperaturas entre 1050 y 1100 °C [12]. Condiciones que también quedarían cubiertas por el estudio experimental realizado en el presente trabajo.

En otros estudios se trata de ver qué efecto produce la oxidación de sulfuro de hidrógeno con una llama formada por una mezcla de hidrógeno y aire, en condiciones oxidantes y reductoras, observándose que la oxidación del hidrógeno se ve inhibida por el sulfuro de hidrógeno [13].

3. Metodología Experimental

En esta apartado se describe la metodología seguida en el desarrollo del trabajo, las condiciones de operación, el procedimiento experimental y una breve descripción de la instalación utilizada para la realización de los experimentos de oxidación de sulfuro de hidrógeno. El trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

3.1 Descripción de la instalación experimental

Para la realización de la parte experimental se ha utilizado una instalación en fase gas a presión atmosférica, la cual está descrita con detalle en el anexo A.

Los experimentos de este trabajo se han desarrollado por completo en una instalación experimental que sigue un esquema general como el que muestra la Figura 1. La instalación se puede dividir en tres sistemas principales:

- Sistema de alimentación de gases
- Sistema de reacción
- Sistema de análisis de gases

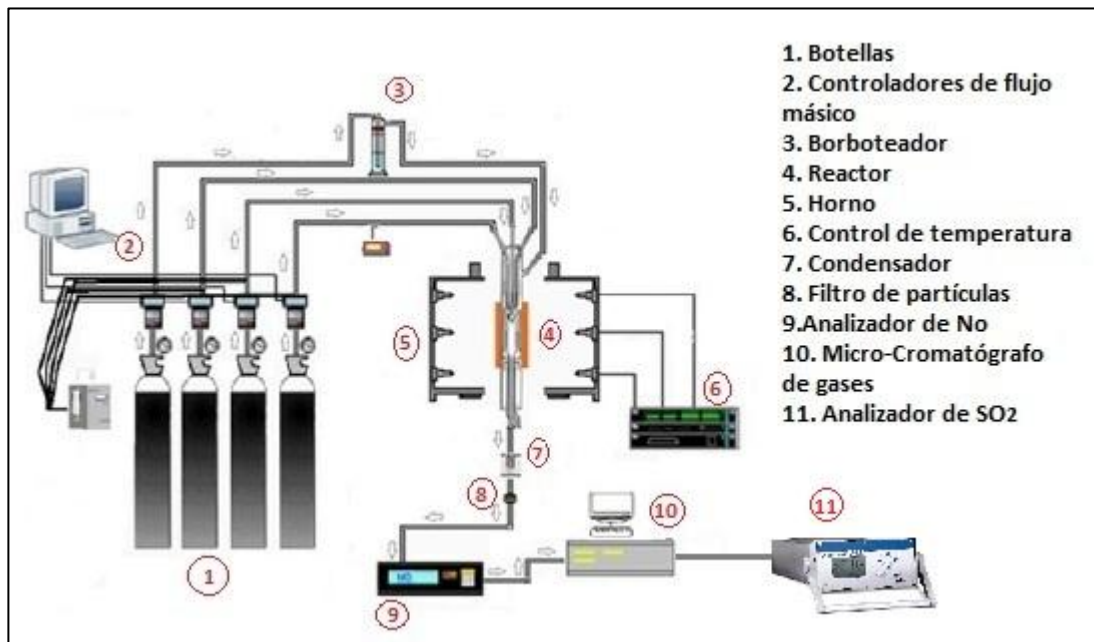


Figura 1: Disposición general de la instalación

Sistema de alimentación de gases: Los gases utilizados se encontraban almacenados en botellas presurizadas, y el caudal alimentado al sistema de reacción se regulaba por medio de unos controladores de flujo másico, gobernados por un software que permitía ajustar el porcentaje de apertura de los mismos. Por medio de tuberías y racorería de conexión rápida se comunican las botellas a presión con los controladores y el sistema de reacción.

Sistema de reacción: En el sistema de reacción tienen lugar el proceso de oxidación de sulfuro de hidrógeno. Lo compone un reactor tubular de cuarzo (Figura 2), un horno eléctrico equipado con un sistema de control de temperatura y una entrada para el aire de refrigeración. En la figura 2, se puede ver un esquema del reactor, por las entradas denotadas por el número dos entra el sulfuro de hidrógeno (H₂S), el oxígeno (O₂), el monóxido de nitrógeno (NO) y la corriente de nitrógeno (N₂) de menor cantidad. Por la entrada lateral, se introduce el nitrógeno en gran cantidad para que se produzca la mezcla de los reactivos correctamente.

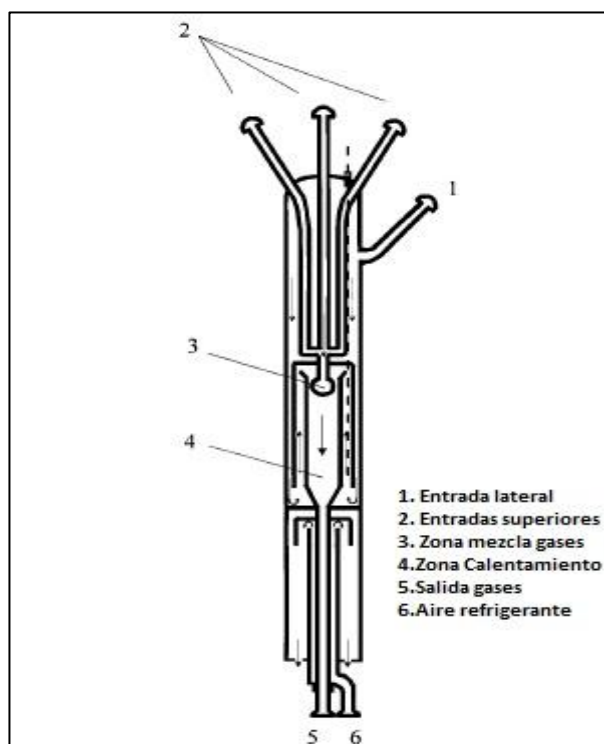
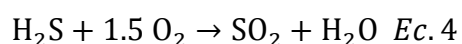


Figura 2: Representación del reactor de cuarzo

Sistema de análisis de gases: Tras producirse la reacción de oxidación y ser paralizada por el aire de refrigeración, los productos de reacción pasan a la zona de análisis, cuyo objetivo es determinar cuantitativamente la concentración de SO₂, H₂S, NO y H₂ a la salida del reactor. Para ello, se hace uso de un cromatógrafo de gases para cuantificar el H₂S y el H₂, un analizador en continuo con sensor ultravioleta (UV) para SO₂ y otro analizador en continuo con sensor infrarrojo (IR) para NO. Para determinar la concentración de H₂S y H₂ se realizaban entre cinco y siete pinchazos en el cromatógrafo, observando si la medida era reproducible y coherente. Se realizaba la media aritmética para los valores obtenidos durante los pinchazos realizados.

3.2 Descripción de la metodología experimental

Se han realizado experimentos de oxidación de sulfuro de hidrógeno con una concentración aproximada de 500 ppm, para distintas estequiometrias. En estudios similares se utilizó una concentración parecida de H₂S [9] y, al mismo tiempo, conseguimos evitar la formación de altas cantidades de potenciales productos corrosivos para los equipos, como el ácido sulfúrico (H₂SO₄), al ser una concentración muy diluida. Se han considerado cuatro valores de estequiometría, desde condiciones reductoras hasta condiciones oxidantes. Específicamente se han dado valores a la relación de exceso de aire, λ, entre 0,3 y 1,2. Teniendo en cuenta la reacción de oxidación de H₂S:



La estequiometria se calcula según:

$$\lambda = \frac{O_2 \text{ Alimentado}}{O_2 \text{ Estequiométrico}} = \frac{O_2 \text{ Alimentado}}{1.5 H_2S \text{ Alimentado}} \quad \text{Ec. 5}$$

El caudal total de alimentación en condiciones normales es de 1000 mLN/min (0° y 1 atm) se corrige al inicio de cada experimento en función de la presión y temperatura del laboratorio ese día, ya que se debe de utilizar siempre un mismo sistema de referencia. Para convertir el valor normal al actual se utiliza la siguiente ecuación:

$$Q_{\text{CORREGIDO}} (\text{mL}/\text{min}) = Q_{\text{GAS}} (\text{mLN}/\text{min}) \frac{T_{\text{LABORATORIO}} (\text{K}) \times 760}{273 \times P_{\text{LABORATORIO}} (\text{mm Hg})} \quad \text{Ec. 6}$$

El estudio de la oxidación de H₂S se lleva a cabo en el intervalo de temperaturas de 550 a 1100 °C y los experimentos se han realizado en ausencia y presencia tanto de vapor de agua (aproximadamente 1%) como de monóxido de nitrógeno (alrededor de 500 ppm).

Para que el proceso transcurra de forma adecuada se suministra vapor de agua (H₂O) en los experimentos, ya que a elevada temperatura se generan una gran cantidad de radicales y así se evita el posible efecto catalítico de recombinación de radicales en las paredes del reactor, denominado *quenching*. En experimentos similares, en los que se produce una oxidación de SO₂ (1000 ppm) con 3% de oxígeno y variando la concentración de agua entre el 0,1% y 8,7%, la influencia de los radicales es elevada [9].

La adición de monóxido de nitrógeno, NO (g), se realiza a la misma concentración que el H₂S, es decir, 500 ppm. Ya que, en diversos estudios de combustión [14 ,15], se ha estudiado su influencia con diferentes resultados y resulta interesante ver cómo podría afectar a la oxidación de H₂S, ya que los NO_x son compuestos que se forman normalmente en procesos industriales y deben ser reducidos o eliminados, además, la legislación vigente es cada vez más exigente en materia de emisiones. Por ejemplo, establece sus límites de emisión entre 35 y 75 ppm para instalaciones o equipos como turbinas en las que se produce la combustión de gas natural [3].

La Tabla 1 muestra los doce experimentos realizados y las condiciones en las que se ha llevado a cabo cada uno de ellos. Las concentraciones específicas de cada experimento se encuentran en el Anexo B, cada experimento dispone de una ficha detallada de cada uno de los experimentos.

Tabla 1: Condiciones de operación de los experimentos realizados

Experimento	λ	[H ₂ S] ppm	[O ₂] ppm	[H ₂ O] ppm	[NO] ppm
I	0,32	478	226	0	0
II	0,31	490	227	12.124	0
III	0,31	493	227	11.240	475
IV	0,70	494	519	0	0
V	0,63	550	519	10.726	0
VI	0,70	476	523	9.980	544
VII	1,06	472	751	0	0
VIII	1,13	443	751	9.606	0
IX	1,02	488	749	8.962	533
X	1,25	480	899	0	0
XI	1,27	476	909	9.070	0
XII	1,24	489	910	8.260	519

El tiempo de residencia en el reactor se calcula aplicando la ecuación:

$$\tau = \frac{V_{SR}}{Q_T(P_{SR}, T_{SR})} \text{ Ec. 7}$$

Con:

- V_{SR} = Volumen del reactor = 11,89 cm³
- P_{SR} = Presión en el reactor = 1013,25 mbar
- T = Temperatura del reactor en (K)
- Q_T = Caudal de alimentación al reactor (mL/min)

La *tabla 2* muestra el tiempo de residencia para cada una de las temperaturas a las que se han llevado a cabo los diferentes experimentos de oxidación de sulfuro de hidrógeno:

Tabla 2: Relación de tiempos de residencia

Temperatura (°C)	τ (seg)
550	0,24
600	0,23
650	0,21
700	0,20
750	0,19
800	0,18
850	0,17
900	0,17
950	0,16
1000	0,15
1050	0,15
1100	0,14

Se observa de este modo la influencia sobre el tiempo de residencia por efecto de la temperatura, observándose una diferencia de 0,1 segundos entre la temperatura más baja ensayada y la más alta.

4. Análisis de resultados

A continuación se muestran los resultados para los 12 experimentos realizados (Tabla 1), clasificados según la atmósfera reaccionante en la que se han llevado a cabo.

4.1 Condiciones reductoras

Los resultados obtenidos en la oxidación de sulfuro de hidrógeno (500 ppm) en condiciones reductoras, en presencia de 225 ppm de oxígeno y en función de la temperatura se muestran en las Figura 4.1, 4.2 y 4.3. La primera es oxidación simple (H_2S y O_2), la segunda con agua (H_2S , O_2 , H_2O) y la tercera con agua y monóxido de nitrógeno respectivamente (H_2S , O_2 , H_2O , NO).

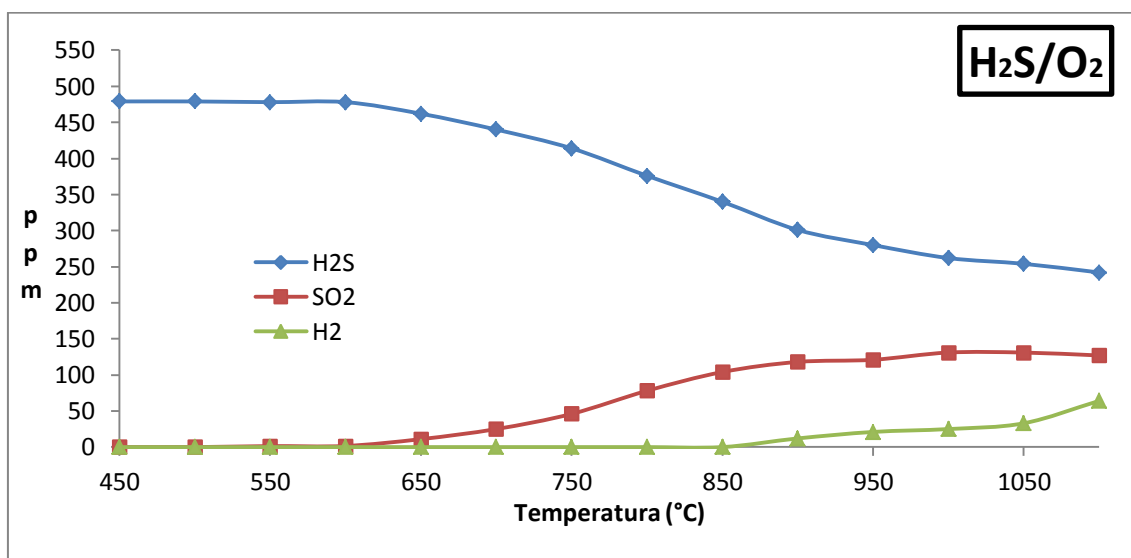


Figura 4.1: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=0,32$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento I, Tabla 1.

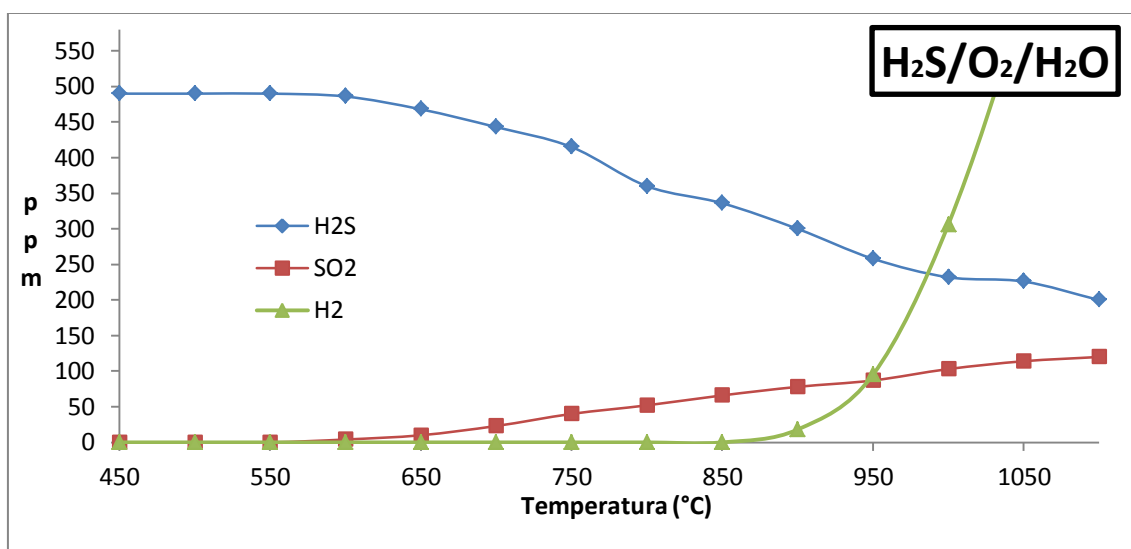


Figura 4.2: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=0,31$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento II, Tabla 1.

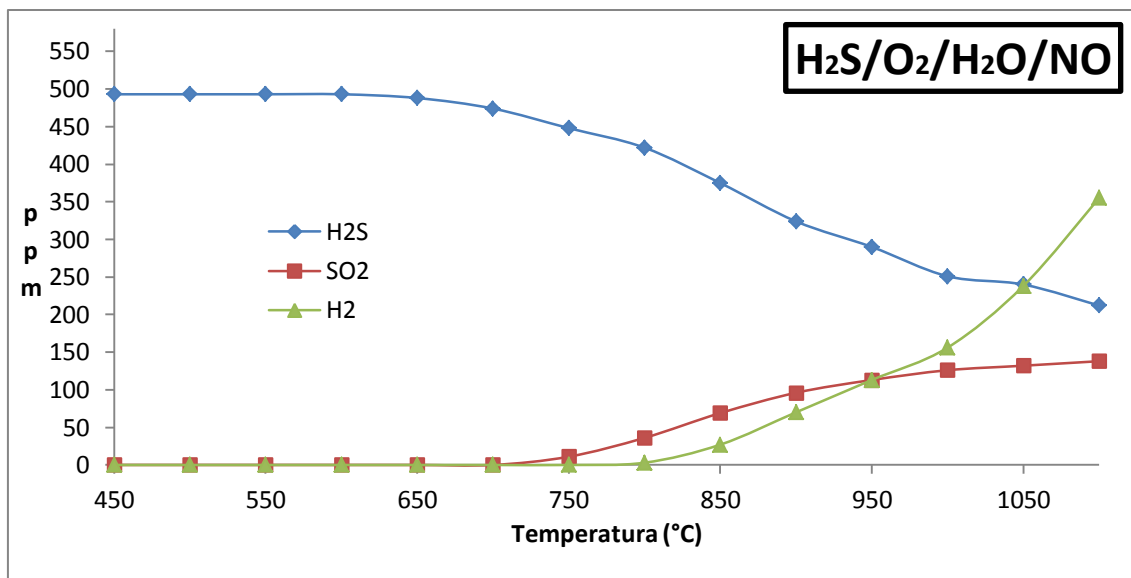


Figura 4.3: Concentración de H₂S, SO₂ y H₂ con $\lambda=0,31$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento III, Tabla 1

Temperatura de inicio de la reacción

Se ha considerado la temperatura de formación de dióxido de azufre (SO₂), como la temperatura de inicio de la reacción de oxidación de sulfuro de hidrógeno. La tabla 4.1 muestra un resumen de este parámetro para cada uno de los experimentos realizados en condiciones reductoras.

Tabla 4.1: Resumen T° inicio de la oxidación por experimento

Experimento	I	II	III
T° Inicio (°C)	675	675	775

La reacción de oxidación simple (experimento I) y la oxidación con agua (experimento II) comienzan a la misma temperatura, 675 °C, y la concentración de SO₂ formada inicialmente es prácticamente la misma, del orden de 20 ppm en ambos casos. Por lo que en este aspecto el comportamiento es análogo.

El caso de adición de monóxido de nitrógeno (NO) y agua (experimento III) se produce un aumento en la temperatura de inicio de la reacción, concretamente de 100 °C por lo que la incorporación de monóxido de nitrógeno al proceso de oxidación inhibe su inicio considerablemente.

Balance de azufre

En los tres experimentos, se termina por alcanzar una concentración de 150 ppm de SO₂ a 1100 °C, por lo que la conversión final para el SO₂ no varía.

El balance al azufre no se cumple en ninguno de los tres experimentos, es decir, la suma de la concentración de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de azufre (SO_2) no da la concentración en ppm inicial. Esto se puede explicar porque estamos en condiciones reductoras, condiciones en las cuales se tiende a formar azufre sólido (S) o azufre elemental en estado gas, como disulfuro (S_2). Dicho hecho fue corroborado al observarse que la salida del reactor tomaba un color amarillento en estos experimentos, cuya intensidad fue aumentando con el transcurso del experimento, ya que la deposición de azufre sólido iba en aumento.

La desviación en porcentaje del balance de azufre es de un -29% para el experimento I (H_2S/O_2), de un -35% para el experimento II ($H_2S/O_2/H_2O$) y de un -23% para el experimento III ($H_2S/O_2/H_2O/NO$). Por lo que se puede decir que la presencia de monóxido de nitrógeno favorece la formación de dióxido de azufre en detrimento del azufre elemental (S_2).

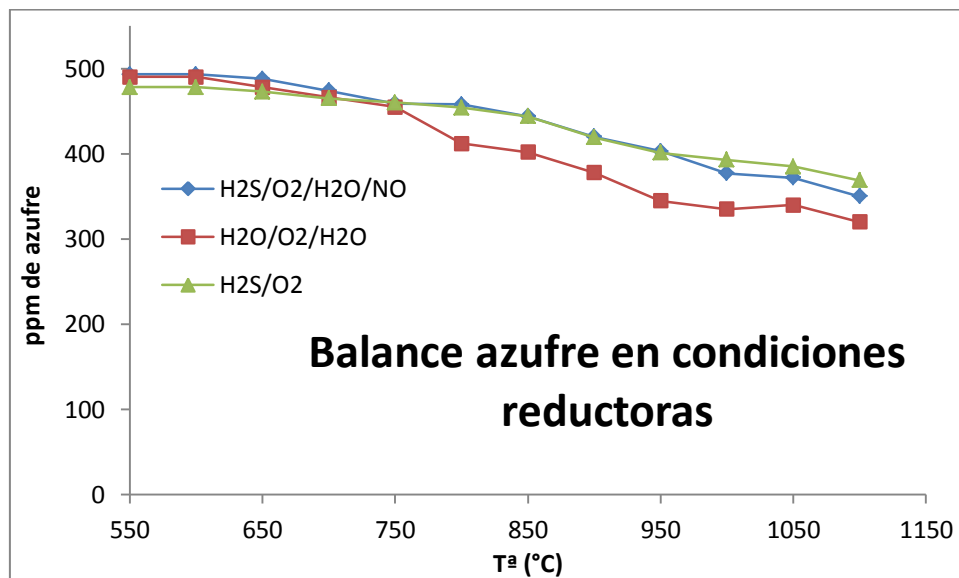


Figura 4.4: Balance al azufre en función de la temperatura para experimentos con $\lambda=0,3$ (Experimentos nº I, nº II, nº III de la Tabla 1)

Temperatura aparición y comportamiento del hidrógeno elemental H_2

Los resultados relativos al hidrógeno, concentración máxima de H_2 y temperatura a la que se inicia la formación de H_2 , para los distintos experimentos se muestran en la tabla 4.2

Tabla 4.2: Resumen valores relativos al H₂

Experimento	T° Hidrógeno (°C)	H₂ máxima (ppm)
I	900	51
II	900	1050
III	850	350

En el caso de adición de agua (experimento II) el hidrógeno molecular aparece a la misma temperatura que en el caso de oxidación simple, a los 900 °C. A partir de esta temperatura, su comportamiento en lo relativo al hidrógeno es completamente distinto.

Mientras en la oxidación simple (experimento I), la producción de hidrógeno aumenta con la temperatura, lo hace muy lentamente alcanzando su máximo en 50 ppm. Este hidrógeno procede de la pirolisis de la molécula de sulfuro de hidrógeno.

El segundo experimento, en el que se añade agua, desde el momento que aparece el hidrógeno este aumenta de manera súbita, alcanzándose en torno a 850 ppm a 1100 °C. Por lo que se puede decir que la adición de agua provoca un aumento en la producción de hidrógeno.

En presencia de monóxido de nitrógeno (experimento III), se obtienen resultados diferentes con respecto a los anteriores: el hidrógeno aparece 50 °C antes que en oxidación simple (experimento I) y oxidación con agua (experimento II). A partir de 850 °C, momento en el que aparece el hidrógeno, éste comienza a aumentar, más rápido que en el experimento I y más lentamente en comparación con el experimento II. Por lo que se puede decir que la presencia de monóxido de nitrógeno (NO) inhibe la producción de hidrógeno acompañado de agua, y éste aparece a temperaturas ligeramente inferiores al alimentar monóxido de nitrógeno (NO).

4.2 Condiciones ligeramente reductoras

El caso de oxidación de sulfuro de hidrógeno (500 ppm) en condiciones ligeramente reductoras es decir, 525 ppm de oxígeno ha dado los resultados que muestran las figuras 4.5, 4.6 y 4.7. La primera es oxidación simple (H_2S y O_2), la segunda con agua (H_2S , O_2 , H_2O) y la tercera con agua y monóxido de nitrógeno respectivamente (H_2S , O_2 , H_2O , NO).

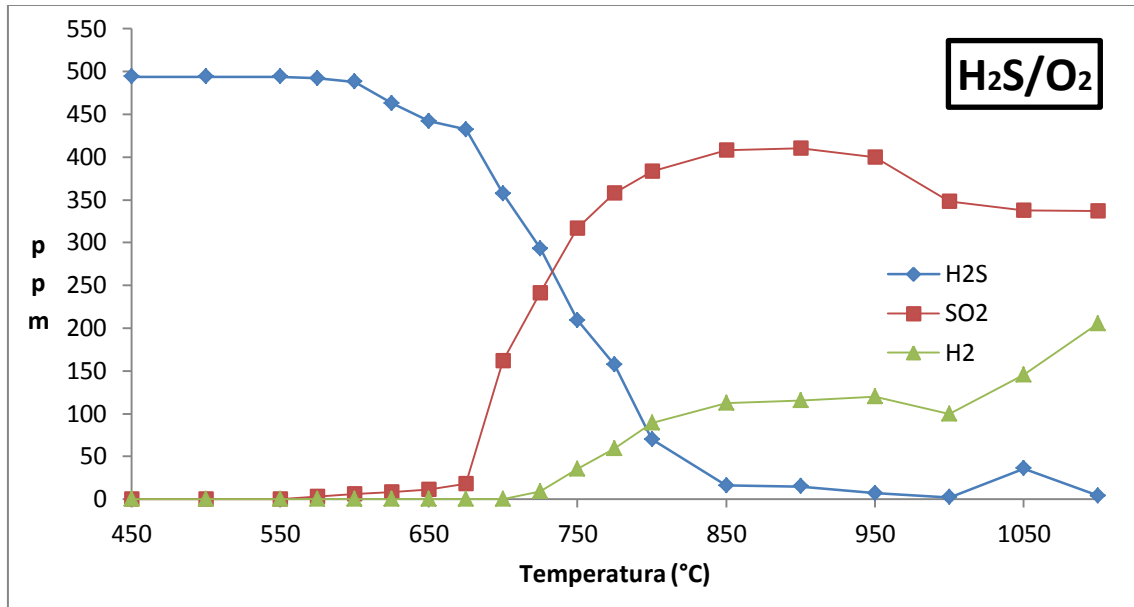


Figura 4.5: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=0,70$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento IV, Tabla 1

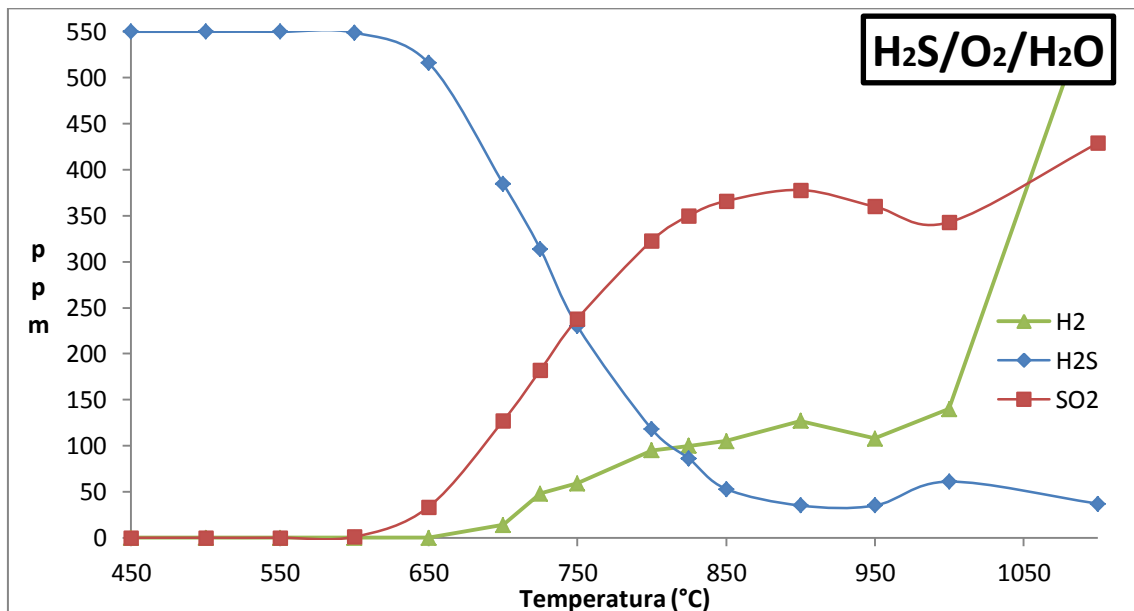


Figura 4.6: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=0,63$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento V, Tabla 1

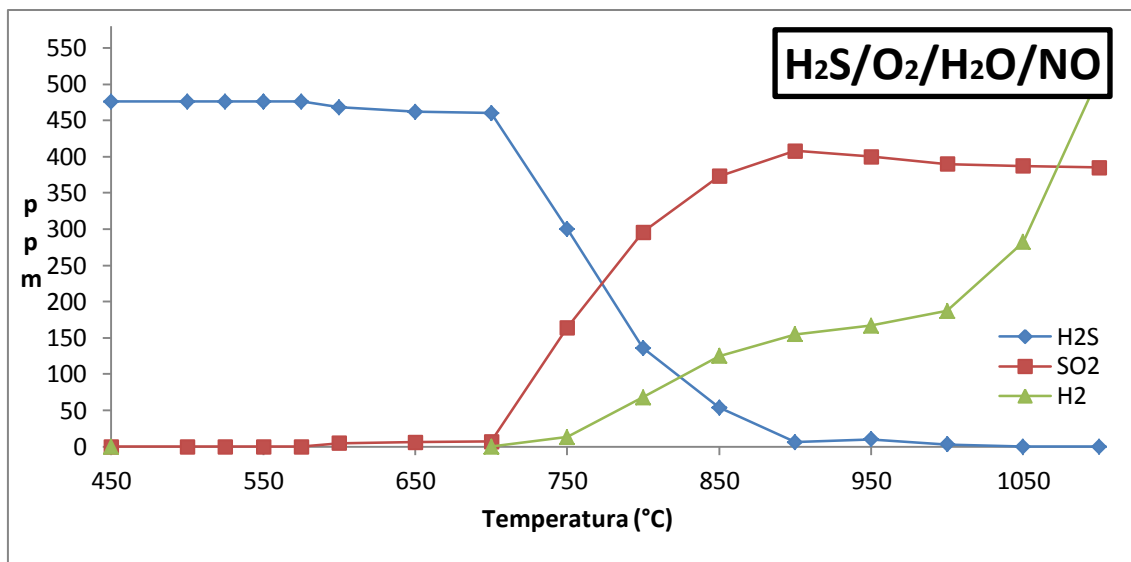


Figura 4.7: Concentración de H₂S, SO₂ y H₂ con $\lambda=0,70$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento VI, Tabla 1

Temperatura de inicio de la reacción

Se ha considerado la temperatura de formación de dióxido de azufre (SO₂), como la temperatura de inicio de la reacción de oxidación de sulfuro de hidrógeno. La *tabla 4.3* muestra un resumen de este parámetro para cada uno de los experimentos realizados en condiciones ligeramente reductoras.

Tabla 4.3: Resumen de T° de inicio de reacción por experimento

Experimento	IV	V	VI
T° Inicio (°C)	675	650	725

La reacción de oxidación simple comienza a 675 °C y acompañada de agua a 650 °C además, en términos de formación de dióxido de azufre (SO₂) en la reacción con agua (experimento V) la concentración de SO₂ formado es mayor formado en el momento de inicio de la reacción, siendo de 20 ppm para el caso de oxidación simple y de 48 ppm para la oxidación acompañada de agua.

La oxidación con monóxido de nitrógeno (NO) y agua (H₂O) comienza a 725 °C, lo que supone que es el caso de mayor temperatura necesaria para llevar a cabo el proceso de oxidación. En comparación con la oxidación simple (experimento IV) son 50 °C más, y respecto a la oxidación con agua (75 °C). Se debe tener en cuenta que en los experimentos V y VI, la concentración de agua es la misma, por lo que el monóxido de nitrógeno actúa inhibiendo el inicio de la reacción en las condiciones estudiadas.

Balance de azufre

El balance al azufre no se cumple en ningún caso, tal y como se ha mencionado en el apartado anterior. En este caso, también se observó la presencia de color amarillento a la salida del reactor, cuya intensidad aumentaba con el transcurso del experimento.

La desviación en porcentaje del balance de azufre es de un -24% para el experimento IV (H_2S/O_2), de un -15% para el experimento V ($H_2S/O_2/H_2O$) y de un -19% para el experimento VI ($H_2S/O_2/H_2O/NO$). En este caso la presencia de agua y monóxido de nitrógeno eleva el rendimiento a dióxido de azufre en comparación con el experimento en el que sólo se alimenta sulfuro de hidrógeno y oxígeno.

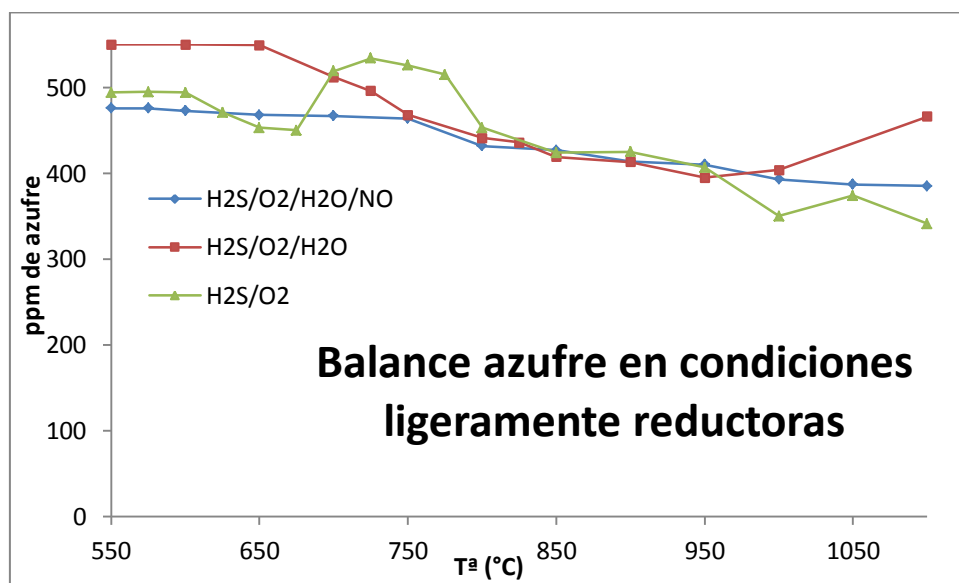


Figura 4.8. Balance al azufre en función de la temperatura para experimentos con $\lambda=0,7$ (Experimentos nº IV, nº V, nº VI de la Tabla 1)

Temperatura aparición y comportamiento del hidrógeno elemental H_2

Los resultados relativos al hidrógeno, concentración máxima de H_2 y temperatura a la que se inicia la formación de H_2 para los distintos experimentos, se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Resumen valores relativos al H_2

Experimento	T° Hidrógeno (°C)	H_2 máxima (ppm)
IV	750	200
V	750	600
VI	775	510

La aparición de hidrógeno en los tres experimentos en condiciones ligeramente reductoras, se produce en el entorno de los 750 °C.

En el caso de adición de agua (experimento V) es en el que antes aparece el hidrógeno molecular, seguido de el caso de oxidación simple (experimento VI) y siendo el que tiene una temperatura más alta y por tanto aparece en último lugar respecto a los anteriores, el experimento con monóxido de nitrógeno (NO).

Se puede afirmar, por tanto, que añadir agua al proceso de oxidación reduce la temperatura necesaria para la aparición de hidrógeno y que añadir monóxido de nitrógeno supone un aumento de esta temperatura. En los experimentos quinto y sexto, se añade agua en la misma concentración, por lo que el monóxido de nitrógeno produce desplazamiento de 75 °C hacia mayores valores de temperatura respecto al experimento en el que se añade agua.

Con respecto al comportamiento del hidrógeno a lo largo del proceso de oxidación, en el experimento IV (oxidación simple), el hidrógeno va aumentando de manera relativamente constante hasta los 1000 °C, momento a partir del cual aumenta de manera más notoria debido a la pirolisis del sulfuro de hidrógeno. El balance de materia de hidrógeno (H₂) y dióxido de azufre (SO₂) a partir de 800 °C cierra de manera prácticamente constante sumando las 500 ppm iniciales de azufre.

4.3 Condiciones estequiométricas

El caso de oxidación de sulfuro de hidrógeno (500 ppm) añadiendo el oxígeno estequiométrico (750 ppm) ha dado los resultados que se observan en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11. La primera es oxidación simple (H_2S y O_2), la segunda con agua (H_2S , O_2 , H_2O) y la tercera con agua y monóxido de nitrógeno respectivamente (H_2S , O_2 , H_2O , NO).

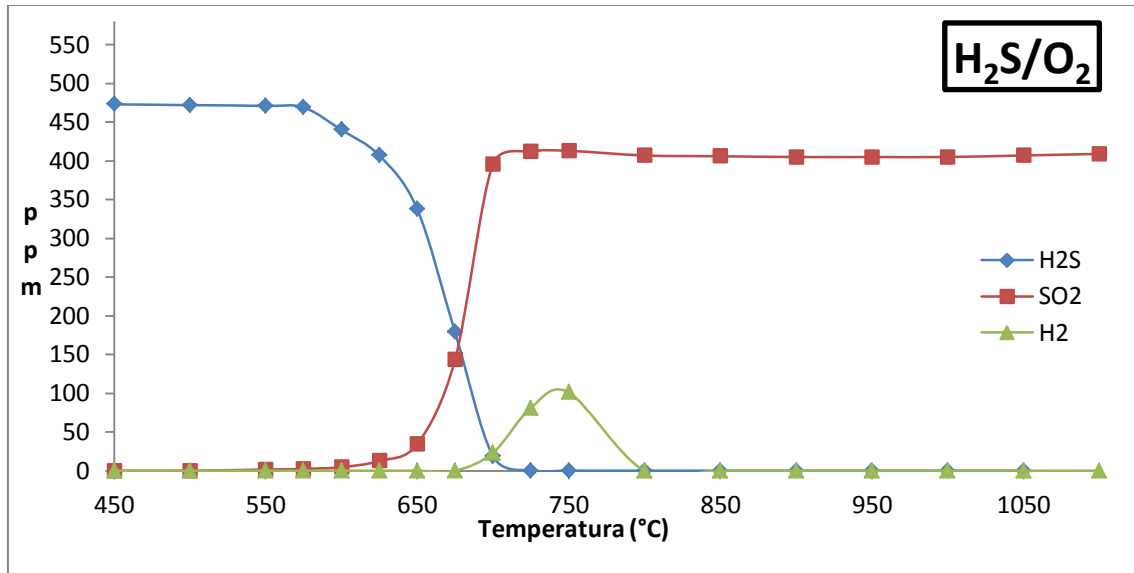


Figura 4.9: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=1,06$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento VII, Tabla 1

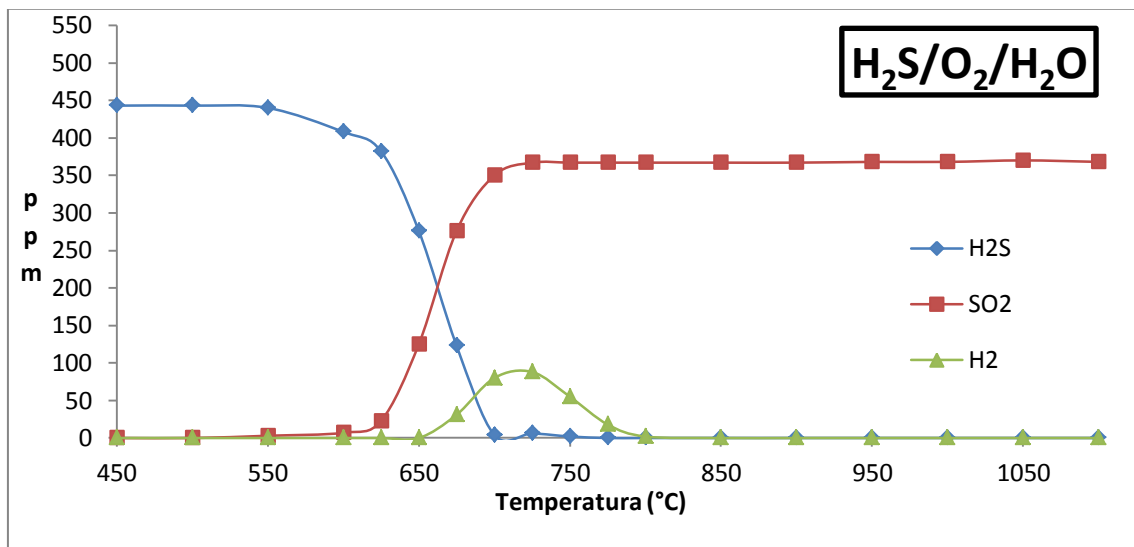


Figura 4.10: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=1,13$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento VIII, Tabla 1

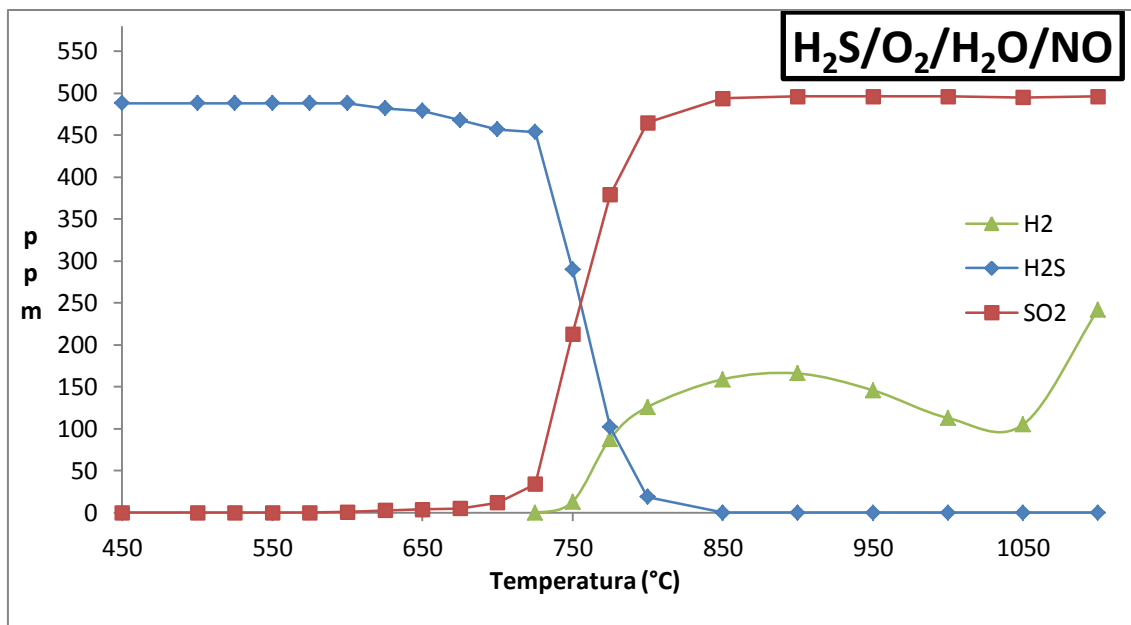


Figura 4.11: Concentración de H₂S, SO₂, y H₂ con $\lambda=1,02$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento IX, Tabla 1

Temperatura de inicio de la reacción

Se ha considerado la temperatura de formación de dióxido de azufre (SO₂), como la temperatura de inicio de la reacción de oxidación de sulfuro de hidrógeno. La *tabla 4.5* muestra un resumen de este parámetro para cada uno de los experimentos realizados en condiciones estequiométricas.

Tabla 4.5: Resumen T° inicio de la oxidación por experimento

Experimento	VII	VIII	IX
T° Inicio (°C)	675	650	725-750

La incorporación de otras especies al proceso de oxidación supone un cambio de la temperatura de inicio de la reacción en los dos casos en los que se ha realizado.

La presencia de radicales H y OH consecuencia de la adición de agua provoca que la reacción se inicie a una temperatura 25 °C menor que en el caso de oxidación de sulfuro de hidrógeno simple (experimento VII).

El caso de adición de monóxido de nitrógeno y agua (experimento IX) se produce un aumento en la temperatura de inicio de la reacción, entre 50 y 75 °C, por lo que la incorporación de monóxido de nitrógeno al proceso de oxidación inhibe su inicio.

Balance de azufre

El balance de azufre para los experimentos séptimo y octavo no se cumple en relación con el dióxido de azufre (SO_2), desviándose más en el caso de la adición de agua. En ambos experimentos se formó azufre elemental, el cual se depositaba a la salida del reactor contribuyendo a que el cuarzo adquiriera un tono amarillento.

La desviación en porcentaje del balance de azufre es de un -14% para el experimento VII ($\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$), de un -17% para el experimento VIII ($\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) y de un +1% para el experimento IX ($\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{NO}$). La presencia de monóxido de nitrógeno, en el noveno experimento resulta en que el balance cierre muy cerca del 100%.

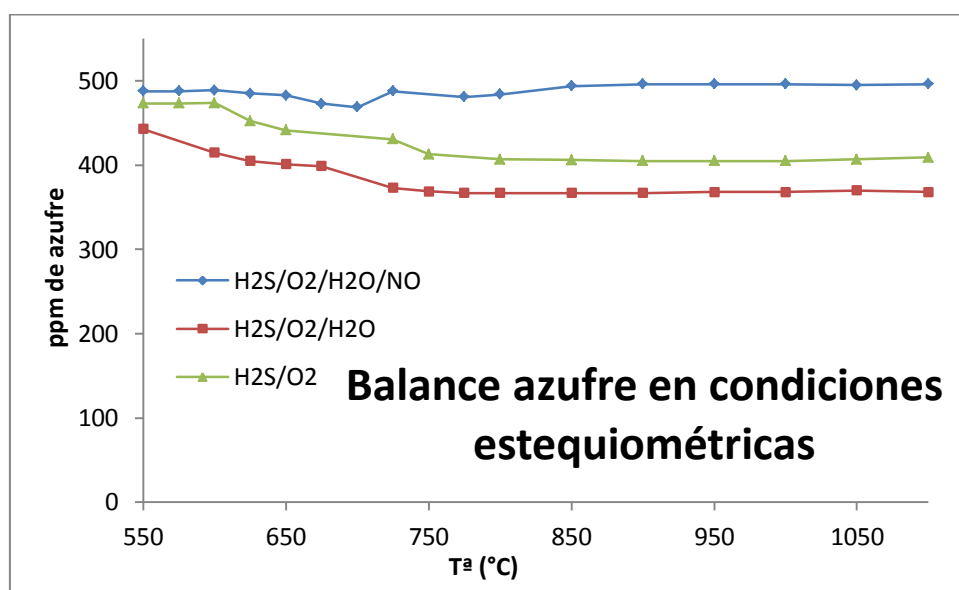


Figura 4.12: Balance al azufre en función de la temperatura para experimentos con $\lambda=1$ (Experimentos nº VII, nº VIII, nº IX de la Tabla 1)

Temperatura aparición y comportamiento del hidrógeno elemental H_2

Los resultados relativos al hidrógeno, concentración máxima de H_2 y temperatura a la que se inicia la formación de H_2 para los distintos experimentos, se muestran en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Resumen valores relativos al H_2

Experimento	T° Hidrógeno (°C)	H ₂ máxima (ppm)
VII	700	101
VIII	675	88
IX	750	242

La aparición del hidrógeno elemental (H_2) en el proceso de oxidación también se ve alterada con la adición tanto de agua como de monóxido de nitrógeno.

En el caso de adición de agua (experimento IX), el hidrógeno molecular aparece a temperaturas 25 °C menores que en el experimento (VIII), en el que se produce oxidación simple. De nuevo, el aumento de la cantidad de radicales presentes en el reactor produce este efecto.

El caso con monóxido de nitrógeno (experimento IX) produjo resultados diferentes con respecto a los anteriores, el hidrógeno aparece a 50 °C más que en oxidación simple (experimento VII), en el que hay menos radicales, y entre 75 y 100 °C más tarde que en el experimento IX, en el que se añade agua también pero en ausencia de monóxido de nitrógeno.

A pesar de alimentar el mismo número de radicales se produce un aumento considerable en la temperatura de aparición del hidrógeno, por lo que se concluye que el monóxido de nitrógeno provoca un efecto inhibitor general en el proceso de oxidación con oxígeno en cantidad estequiométrica.

El comportamiento del hidrógeno en los experimentos séptimo y octavo es prácticamente análogo. En ambos casos el hidrógeno aparece en el entorno de los 650 °C y desaparece sobre los 800 °C.

En el caso de adición de monóxido de nitrógeno, el comportamiento es completamente distinto, aparece más tarde y además no llega a consumirse cuando comienza a disminuir como en los experimentos VII y VIII. La tendencia se invierte en torno a 1050 °C y comienza a aumentar súbitamente.

4.4 Condiciones oxidantes

El caso de oxidación de sulfuro de hidrógeno (500 ppm) con exceso de oxígeno (900 ppm) dio los resultados que muestran las figuras 4.13, 4.14 y 4.15. La primera es oxidación simple (H_2S y O_2), la segunda con agua (H_2S , O_2 , H_2O) y la tercera con agua y monóxido de nitrógeno respectivamente (H_2S , O_2 , H_2O , NO).

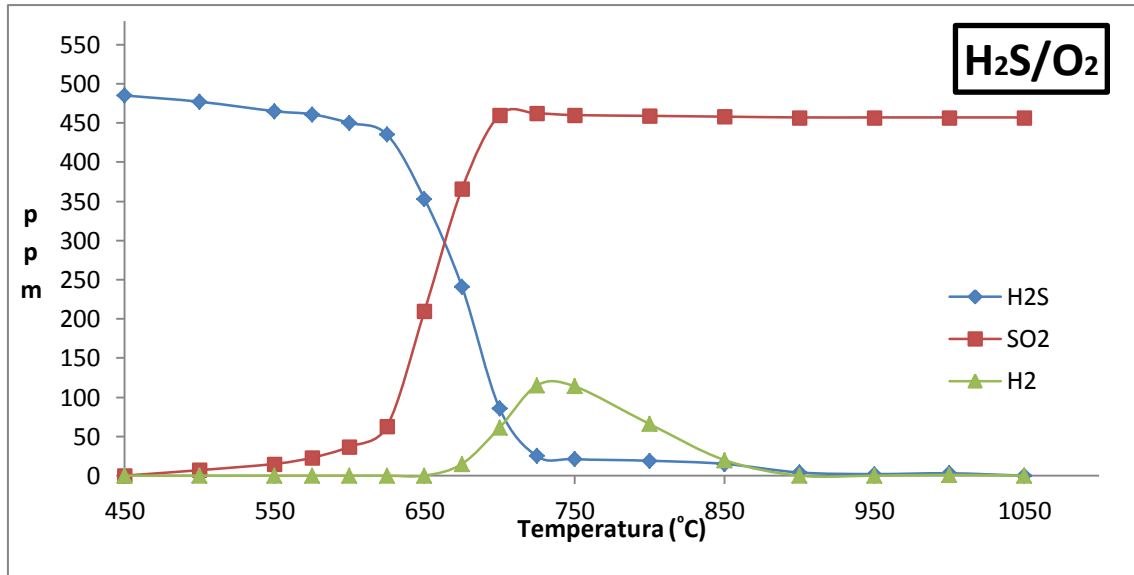


Figura 4.13: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=1,25$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento X, Tabla 1.

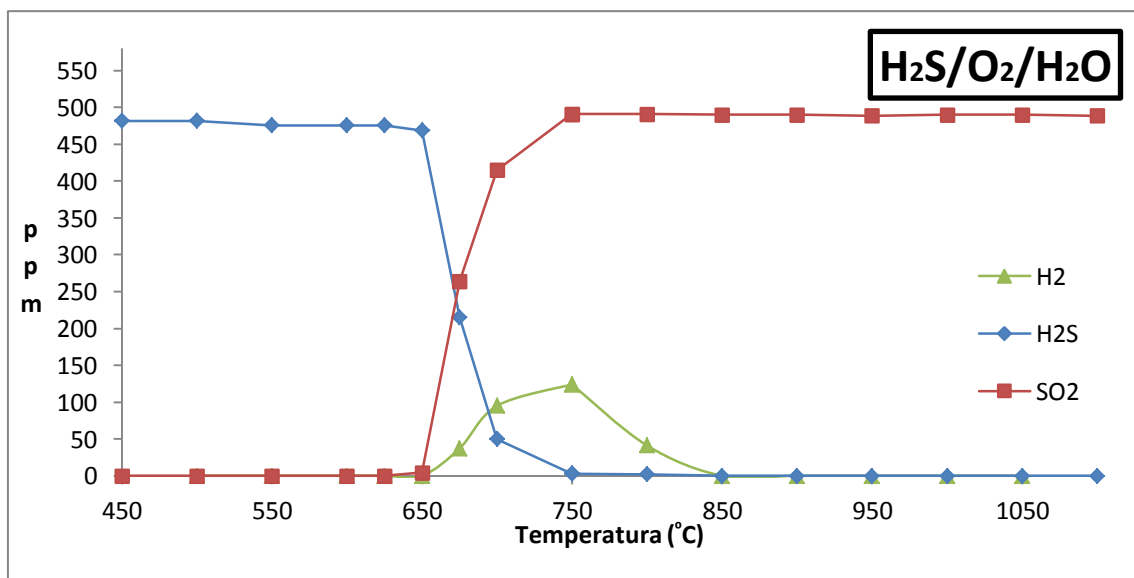


Figura 4.13: Concentración de H_2S , SO_2 y H_2 con $\lambda=1,27$ en función de la temperatura para las condiciones del experimento XI, Tabla 1

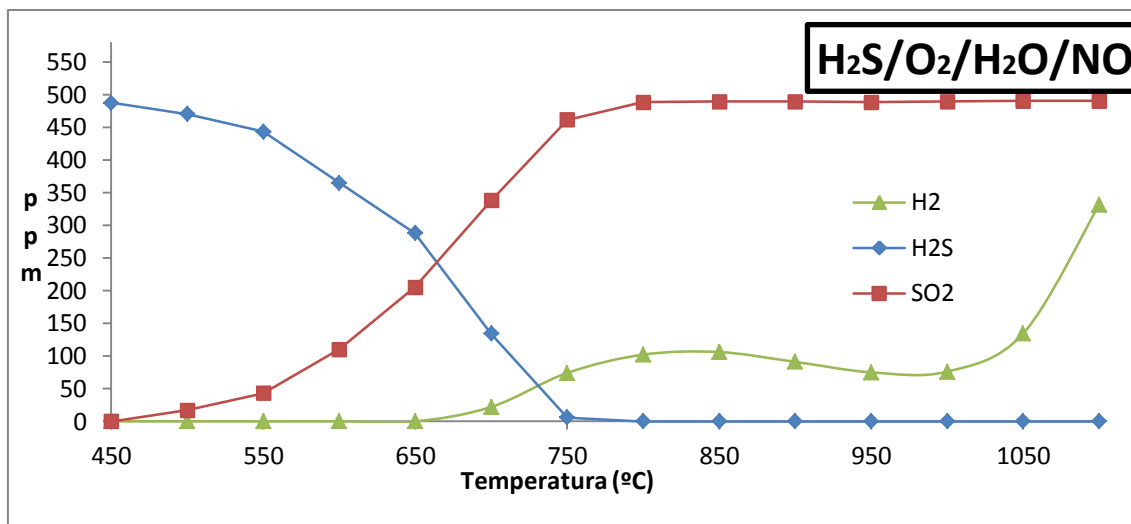


Figura 4.14: Concentración de H₂S, SO₂, H₂ en función de la temperatura para las condiciones del experimento XII, Tabla 1

Temperatura de inicio de la reacción

Se ha considerado la temperatura de formación de dióxido de azufre (SO₂), como la temperatura de inicio de la reacción de oxidación de sulfuro de hidrógeno. La *tabla 4.7* muestra un resumen de este parámetro para cada uno de los experimentos realizados en condiciones oxidantes.

Tabla 4.7: Resumen T° inicio de la oxidación por experimento

Experimento	X	XI	XII
T° Inicio (°C)	625	650	550

El experimento de oxidación simple, el número diez, inició la reacción a 625 °C. La adición de agua (H₂O) en este caso ralentiza muy levemente el inicio de la reacción que ocurre a 650 °C en contraposición con lo observado anteriormente. Por otro lado, en el experimento duodécimo, en el cual se adiciona monóxido de nitrógeno (NO) y agua (H₂O), la reacción ha comenzado a 550 °C, siendo el experimento que ha tenido la temperatura de inicio más prematura de todos los realizados. Además, los resultados de este experimento suponen un cambio en la tendencia inhibitoria por parte del monóxido de nitrógeno (NO) en términos de temperatura de inicio de la reacción. Esto fue observado también en anteriores trabajos de oxidación de etanol en presencia de NO, con un efecto inhibitor de éste en condiciones reductoras/estequiométricas y promotor en condiciones oxidantes [16]. Esto fue atribuido a la interconversión entre NO/NO₂ y la interacción que tenían con los radicales que afectan a la oxidación de etanol.

Temperatura aparición y comportamiento del hidrógeno elemental H₂

Los resultados relativos al hidrógeno, concentración máxima de H₂ y temperatura a la que se inicia la formación de H₂ para los distintos experimentos, se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: Resumen valores relativos al H₂

Experimento	T° Hidrógeno (°C)	H ₂ máxima (ppm)
X	675	124
XI	675	138
XII	700	331

La aparición de hidrógeno se produce a la misma temperatura prácticamente en los tres experimentos realizados, siendo la más alta la del experimento que contiene monóxido de nitrógeno.

Con respecto a la formación de hidrógeno, decir que la cantidad máxima formada es muy similar para el caso de oxidación simple y oxidación con agua, siendo mucho mayor para el experimento con monóxido de nitrógeno.

Balance al azufre

Para todos los experimentos en realizados en condiciones oxidantes el balance de azufre ha dado los resultados que muestra la figura 14, en los que se observa que el rendimiento a dióxido de azufre es muy elevado y el balance se cierra en un porcentaje del 94 % para el experimento noveno (oxidación simple) y al 99% para el experimento décimo (oxidación con agua) y el undécimo (oxidación con agua y monóxido de nitrógeno).

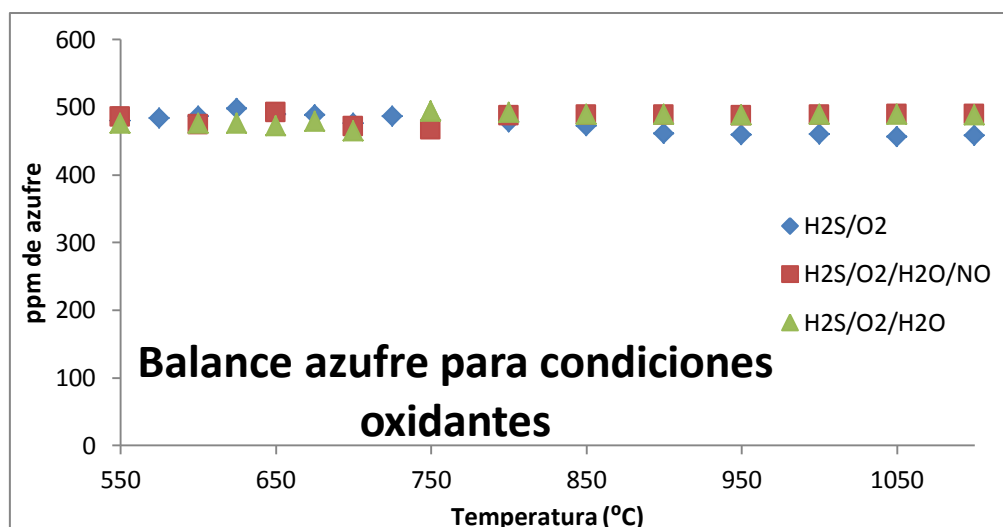


Figura 4.15: Balance al azufre en función de la temperatura para experimentos con $\lambda=0,3$ (Experimentos nº X, nº XI, nº XII de la Tabla 1)

5. Modelado cinético

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la simulación con el mecanismo cinético utilizado para modelar la oxidación de sulfuro de hidrógeno en diferentes condiciones (reductoras, estequiométricas y oxidantes). Los resultados obtenidos experimentalmente se comparan con los obtenidos en la simulación, mostrándose los principales caminos de reacción para la oxidación.

5.1 Software y modelos utilizados

Para llevar a cabo las simulaciones se ha utilizado el software ANSYS – ChemkinPro, con un modelo de reactor de Flujo Pistón. Se ha utilizado la versión comercial CHEMKIN-Pro, de la compañía Reaction Design [17]. Este software permite calcular la evolución en el tiempo de una mezcla homogénea de gases reactivos en un sistema cerrado. Además, ofrece la posibilidad de realizar análisis de velocidad de reacción, mediante la herramienta *Reaction Path Analyzer Tool*. Una información más detallada del software se encuentra en el Anexo D.

El modelo cinético utilizado en este estudio fue desarrollado por Abián y cols. [18] y actualizado con un sub-mecanismo de reacciones de sulfuro de hidrógeno (H_2S) [10], las cuales están descritas en detalle en el Anexo E.

5.2 Comparativa resultados experimentales y teóricos

Las simulaciones se han llevado a cabo con las condiciones de operación de los experimentos, es decir: presión, temperatura, flujo total de alimentación, concentración de compuestos alimentados al reactor y tiempo de residencia.

El *software* permite realizar la simulación con dos modelos, uno que supone isotermicidad en la zona de reacción y otro que trabaja con perfiles de temperatura, introduciéndose el perfil completo a lo largo del reactor para cada temperatura.

Se disponía de algunos datos de perfil para una serie de temperaturas representativas a las cuales se trabaja en el proceso (600, 650, 700, 800, 900 y 1000 °C). Tras comparar los resultados de los perfiles de temperatura con los obtenidos usando el modelo de temperatura constante, no se apreciaron diferencias. Por ese motivo, se utilizó el modelo de temperatura constante, ya que permitía simular los experimentos a todas y cada una de las temperaturas de trabajo. Figura 5.1 y figura 5.2.

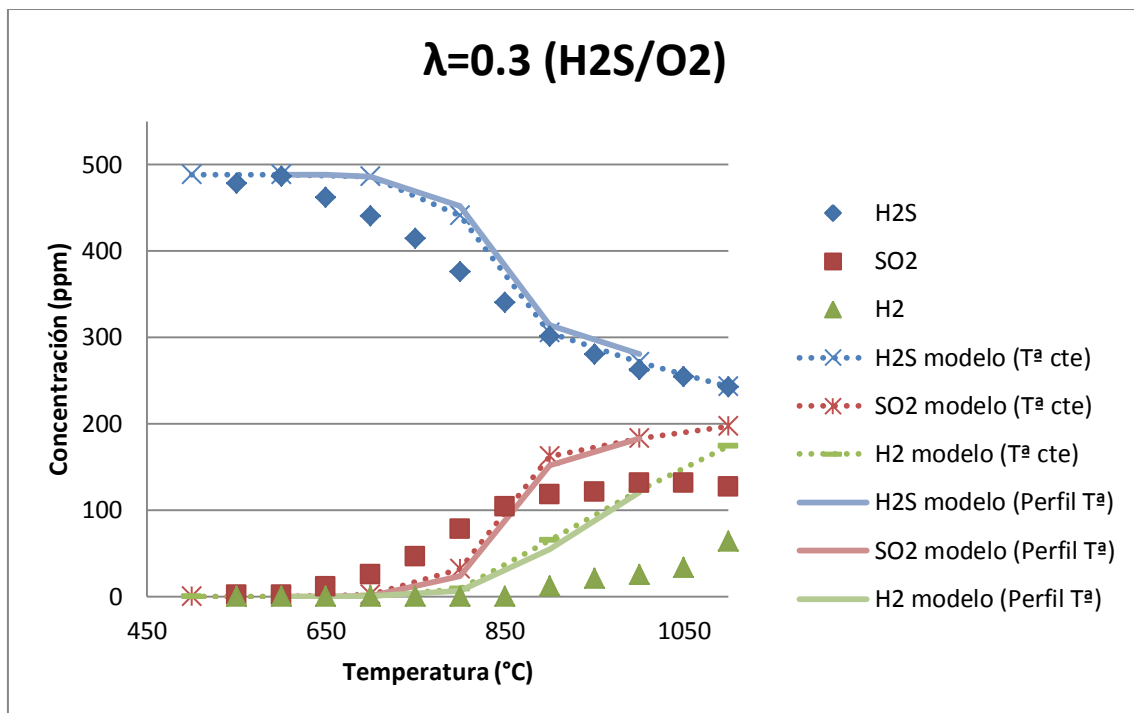


Figura 5.1: Comparativa resultados teóricos con modelo a temperatura constante, con perfil de temperaturas y resultados experimentales para el experimento I, Tabla 1.

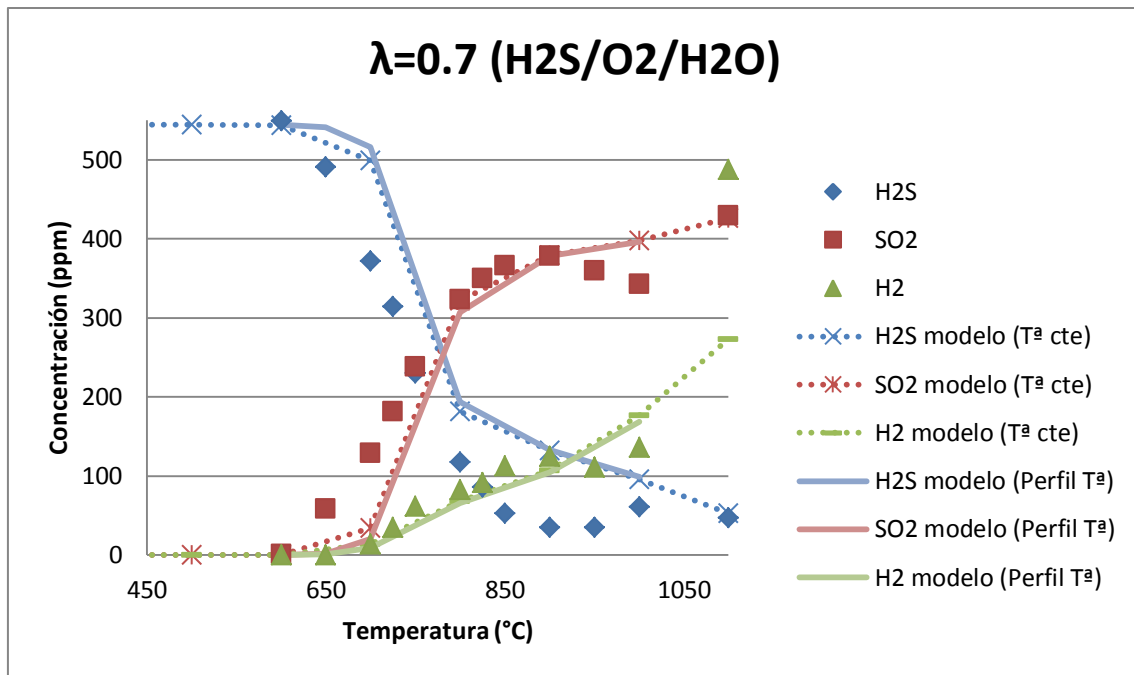


Figura 5.2: Comparativa resultados teóricos con modelo a temperatura constante, con perfil de temperaturas y resultados experimentales para el experimento V, Tabla 1

Los resultados obtenidos, en general, han sido satisfactorios y las tendencias predichas por el modelo y las observadas en laboratorio son análogas.

Para condiciones oxidantes y estequiométricas se han obtenido los resultados más similares en todos los casos ensayados (oxidación simple, oxidación con agua y oxidación con monóxido de nitrógeno y agua). Las figuras 5.3 y 5.4 muestran los resultados para dos experimentos, concretamente los experimentos VII y IX. El experimento VII es la oxidación de sulfuro de hidrógeno en condiciones estequiométricas y el experimento IX es una oxidación de sulfuro de hidrógeno en condiciones ligeramente oxidantes y añadiendo agua a la alimentación. El experimento reproduce bien las tendencias y la temperatura de inicio de la reacción. Aunque sobreestima la formación de SO₂ en condiciones estequiométricas a altas temperaturas.

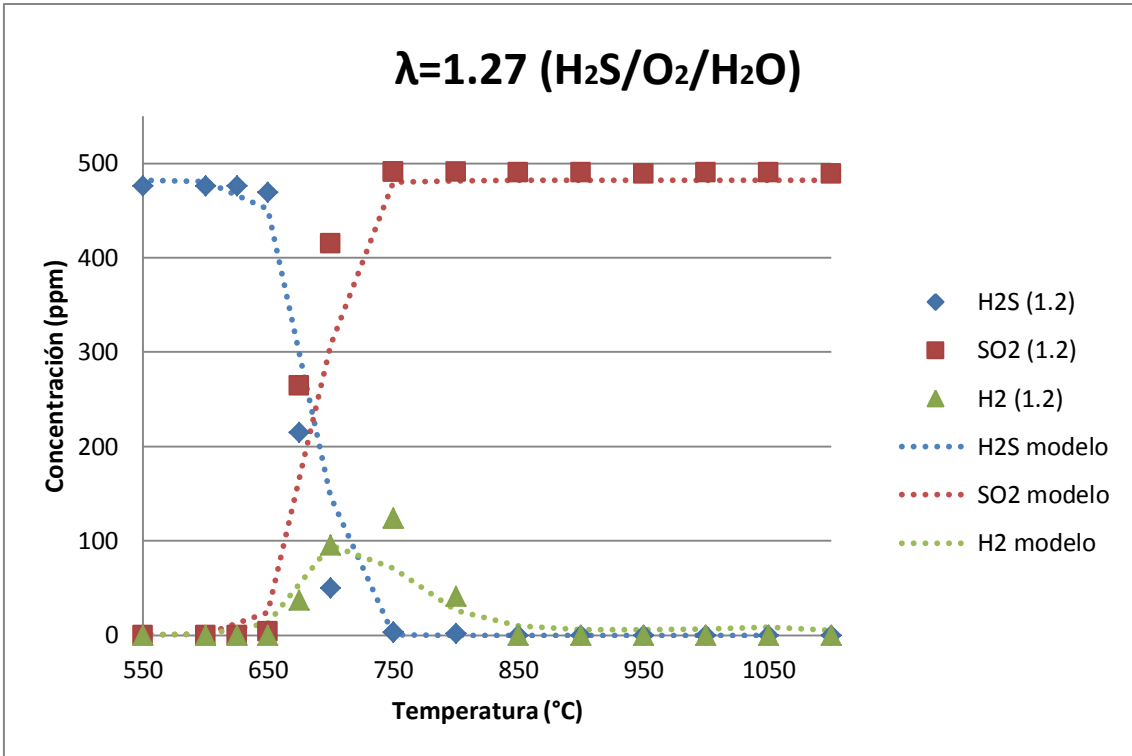


Figura 5.3: Comparativa resultados teóricos/experimentales del experimento XI, Tabla 1.

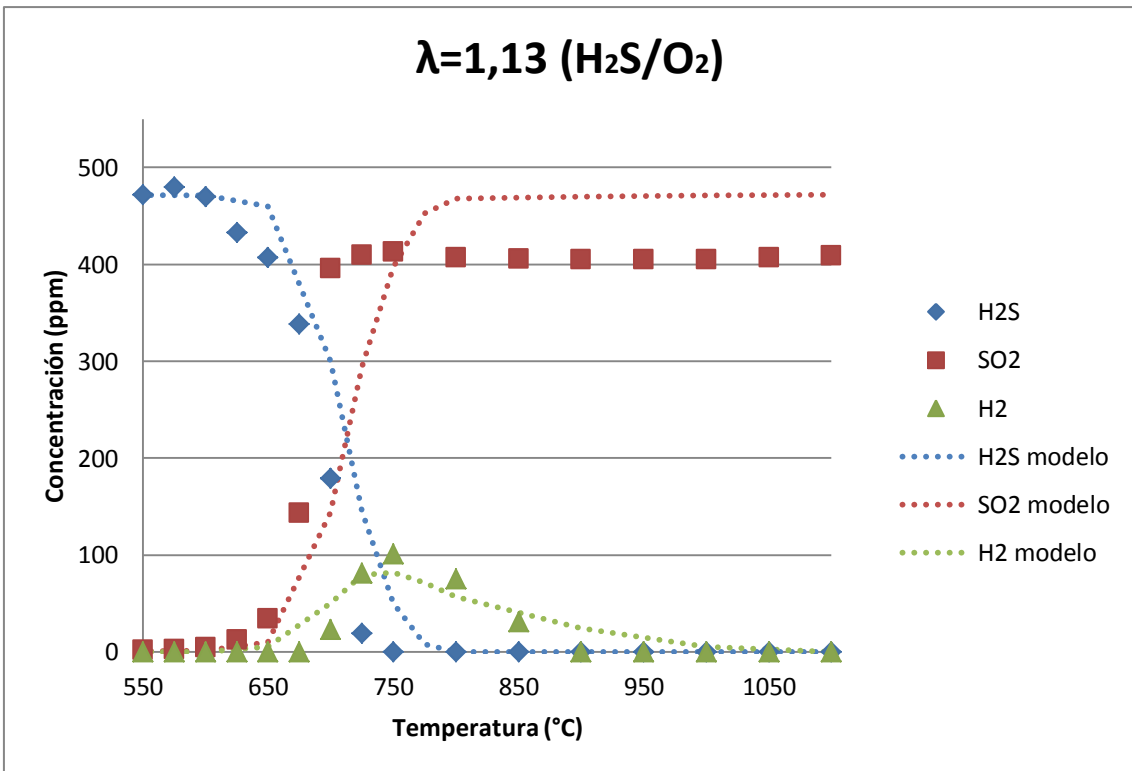


Figura 5.4: Comparativa resultados teóricos/experimentales del experimento VII, Tabla 1.

Los resultados obtenidos en condiciones reductoras también han sido en general muy similares como muestran las figuras 5.5 y 5.6 y siguen tendencias semejantes, siendo el comportamiento del hidrógeno el punto discordante, sobre todo en la zona más alta del rango de temperaturas ensayado, entre 900 y 1100 °C.

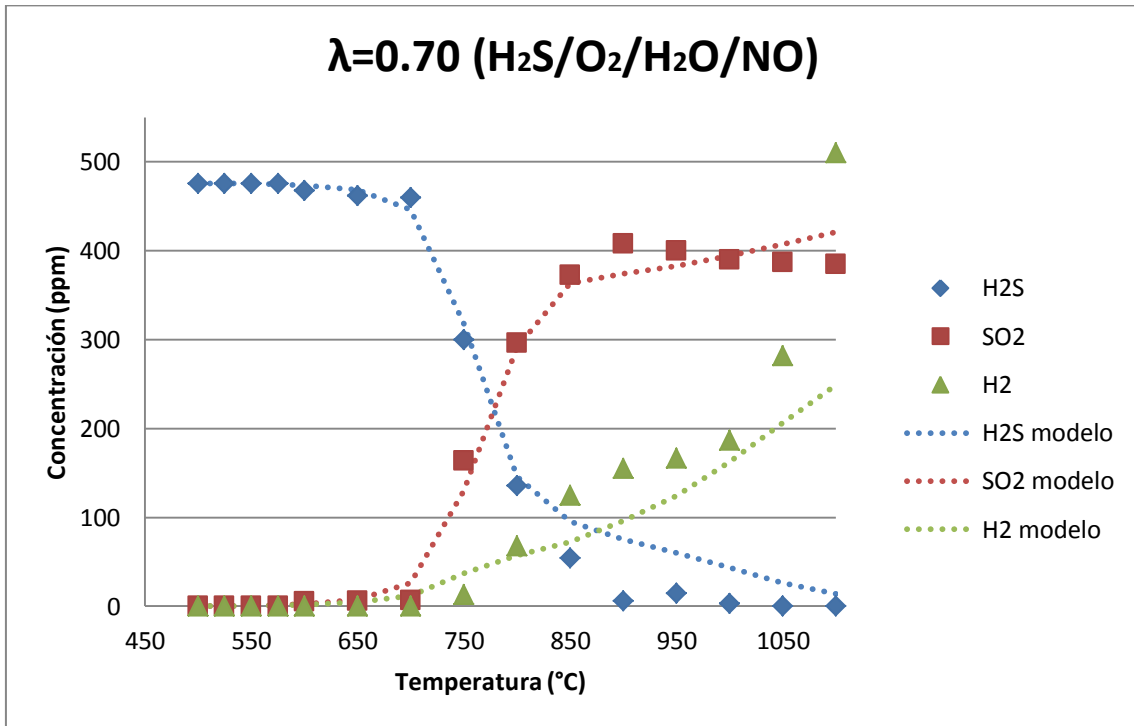


Figura 5.5: Comparativa resultados teóricos/experimentales del experimento VI, Tabla 1.

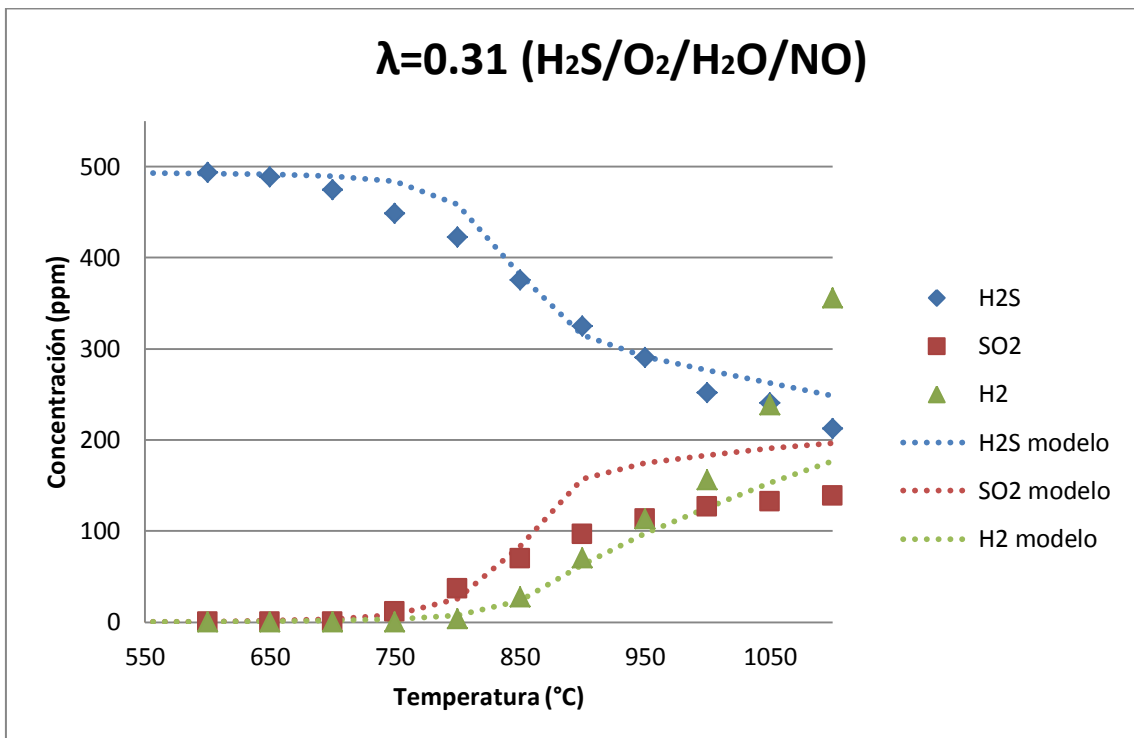


Figura 5.6: Comparativa resultados teóricos/experimentales del experimento III, Tabla 1.

Tras comparar los resultados experimentales obtenidos con los que el modelo predice, se podría decir que el modelo reproduce razonablemente bien los resultados, por lo que podría utilizarse en el diseño y optimización de procesos en casos reales. De este modo se evitaría realizar un número elevado de experimentos con el consiguiente ahorro de materiales y tiempo.

Cabe mencionar que, en anteriores estudios de oxidación de H_2S a presión atmosférica [9], las temperaturas de inicio de reacción eran diferentes a las obtenidas en este trabajo. No obstante, en un trabajo más reciente sobre la oxidación de H_2S a presión [10], se simuló dichos experimentos a presión atmosférica obteniendo una temperatura de inicio de reacción más parecida a la de nuestros experimentos ($\sim 600^\circ\text{C}$ o 873 K) que a los de Zhou y cols. [9], como se puede observar en la Figura 5.7. Concretamente fue un experimento el cual fue realizado en un reactor de cuarzo y en un reactor de cuarzo cubierto con B_2O_3 , la concentración de entrada fue: $325\text{ ppm H}_2\text{S}$, 600 ppm O_2 y balanceado con N_2 ($\lambda=1.23$), el tiempo de residencia fue 0.2 segundos.

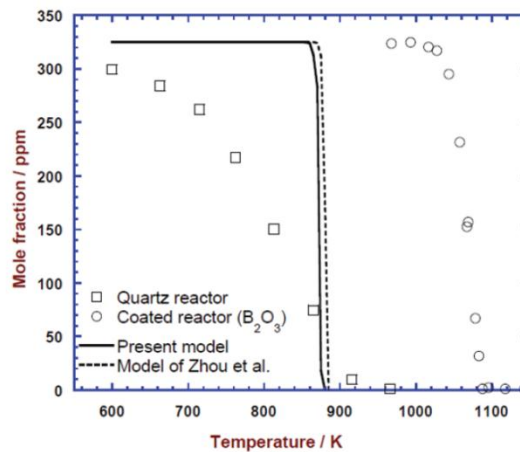


Figura 5.7: Modelado cinético hecho por Song y cols. [10] de los resultados experimentales de Zhou y cols. [9] de la oxidación de H_2S a presión atmosférica en función de la temperatura.

6. Conclusiones

En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio experimental y modelado cinético de la oxidación de sulfuro de hidrógeno, en un reactor de flujo a presión atmosférica, en un intervalo de temperaturas de 550 a 1100 °C, para diferentes estequiometrías (desde condiciones reductoras hasta oxidantes), añadiendo agua, y estudiando la influencia del monóxido de nitrógeno.

Las principales conclusiones que se extraen del trabajo realizado son las siguientes:

El rendimiento de sulfuro de hidrógeno a dióxido de azufre (SO₂) es mayor en condiciones estequiométricas y oxidantes que en condiciones reductoras en las cuales es mucho más bajo formándose azufre elemental sólido (S) y gas (S₂).

La presencia de monóxido de nitrógeno (NO) en el proceso de oxidación ha supuesto una inhibición de la temperatura de inicio de reacción en condiciones reductoras, ligeramente reductoras y estequiométricas.

La presencia de monóxido de nitrógeno (NO) en el proceso de oxidación ha supuesto una reducción de la temperatura de inicio de reacción para condiciones oxidantes.

La presencia de monóxido de nitrógeno (NO) en el proceso de oxidación supone que en condiciones oxidantes y estequiométricas se genere hidrógeno a altas temperaturas entre 750 y 1100 °C, fenómeno que no sucede en su ausencia.

La formación de azufre elemental sólo ocurre en condiciones reductoras.

La formación de hidrógeno se produce en todos los experimentos, siendo mayor en condiciones reductoras mientras que en condiciones estequiométricas y oxidantes se forma en menor cantidad.

El modelo ajusta bien los datos experimentales prediciendo las tendencias, pudiendo ser utilizado para el diseño y optimización de casos reales.

7. Bibliografía

- [1] Hammer G., Lübcke T., Kettner R., Pillarella M.R., Recknagel H., Commichau A., Neumann H.J., Paczynska-Lahme B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 23, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, p. 740.
- [2] Javier Molina Castellanos. *Síntesis, caracterización y comportamiento catalítico de bronce de óxidos metálicos como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuro de hidrógeno*. Trabajo Fin de Máster, Universidad Politécnica de Valencia, 2013.
- [3] Real Decreto 815/2013 del 18 de Octubre. *Reglamento de emisiones industriales*. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.
- [4] Cong, T.Y., Raj A., Chanaphet J., Mohammed S., Ibrahim S., Shoaibi A.A. *A detailed reaction mechanism for hydrogen production via hydrogen sulphide (H₂S) thermolysis and oxidation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41, 6662-6675.
- [5] Dr. Rafael Bailón Moreno, *Apuntes de Procesos Químicos Industriales, Tema 1*. Universidad de Granada.
- [6] Real Academia de Ingeniería, *Diccionario Español de Ingeniería*, Instituto de España.
- [7] Daniel Ortellado. *Proceso de azufre líquido, Procesos Fundamentales Físicoquímicos y Microbiológicos*. Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional, 2009.
- [8] Zarei S., Ganji H., Sadi M., Rashidzadeh M. *Kinetic modeling and optimization of Claus reaction furnace*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 31, 747-757.
- [9] Zhou C., Sendt K., Haynes B.S. *Experimental and kinetic modelling study of H₂S oxidation*. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34, 625–632.
- [10] Song Y., Hashemi H., Christensen J.M., Zou C., Haynes B.S., Marshall P., Glarborg P. *An Exploratory Flow Reactor Study of H₂S Oxidation at 30–100 Bar*. International Journal of Chemical Kinetics, 2017, 49, 37-52.
- [11] Ravikumar A., Raj A., Ibrahim S., Rahman R.K., Shoaibi A.A. *Kinetic Simulations of H₂ Production from H₂S Pyrolysis in Sulfur Recovery Units Using a Detailed Reaction Mechanism*. Energy & Fuels, 2016, 30, 10823-10834.

- [12] Palma V., Vaiano V., Barba D., Colozzi M., Pablo E., Barbato L., Cortese S. *H₂ production by thermal decomposition of H₂S in the presence of oxygen*. International Journal of hydrogen energy, 2015, 40, 106-113.
- [13] Selim H., Ibrahim S., Shoaibi A.A., Gupta A.K. *Investigation of sulfur chemistry with acid gas addition in hydrogen/air flames*. Applied Energy, 2014, 113, 1134-1140.
- [14] Marrodán L., Berdusán V., Aranda A., Millera Á., Bilbao R., Alzueta M.U. *Influence of dimethyl ether addition on the oxidation of acetylene in the absence and presence of NO*. Fuel, 2016, 183, 1–8.
- [15] Abián M., C. Esarte, Millera Á., Bilbao R., Alzueta M.U. *Oxidation of Acetylene-Ethanol mixtures and their interaction with NO*. Energy & Fuels, 2008, 22, 3814–3823.
- [16] Alzueta M.U., Hernández J.M. *Ethanol Oxidation and Its interaction with Nitric Oxide*. Energy & Fuels, 2002, 16, 166-171.
- [17] Chemkin-Pro. Release 17.2. Reaction Design: San Diego, 2016.
- [18] Abián M., Millera Á., Bilbao R., Alzueta M.U. *Impact of SO₂ on the formation of soot from ethylene pyrolysis*. Fuel, 2015, 159, 550-558.