

ANEXO A Instalación Experimental

La parte experimental de este Trabajo Fin de Grado se ha realizado en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GTP) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

Se ha utilizado una única instalación experimental para el estudio de la combustión de sulfuro de hidrógeno a presión atmosférica y a una temperatura entre 500 y 1100 °C.

A.1 Instalación de fase gas a presión atmosférica a bajas temperaturas

En la Figura A.1 se muestra el esquema completo de la instalación donde han tenido lugar los experimentos para el estudio de la combustión de sulfuro de hidrógeno a presión atmosférica.

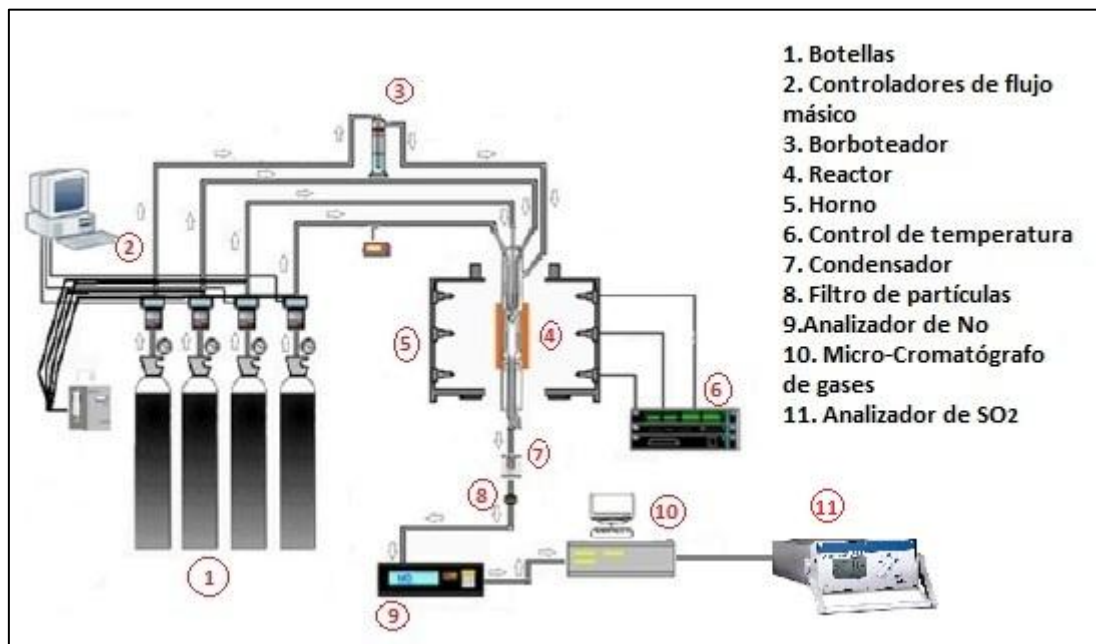


Figura A.1. Esquema de la instalación para el estudio de la combustión de H₂S.

La instalación de combustión se divide en tres partes: sistema de alimentación de gases, sistema de reacción y sistema de análisis de gases.

A.1.1 Sistema de alimentación de gases

Los gases con los que se ha trabajado se encontraban todos ellos almacenados en botellas presurizadas, siendo estos: sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y monóxido de nitrógeno. Además de los gases de reacción, se ha utilizado una línea de aire comprimido para la refrigeración del reactor.

Controladores de flujo másico

Los controladores de flujo másico están situados entre las botellas presurizadas que contienen los gases y el reactor, tienen como objetivo medir, controlar y mantener constante el caudal de gas de la línea que se dirige al reactor. Estos controladores son de la marca BROOKS, modelo 5850 TR (Figura A.2) y constan de un sensor de caudal y una válvula de control. Son capaces de proporcionar un caudal entre 100 y 5000 mLN/min, dependiendo de su rango de control, y su funcionamiento óptimo se encuentra en valores comprendidos entre el 10-90% de su capacidad.



Figura A.2. Reguladores de flujo másico de la instalación experimental.

Los controladores de flujo másico se ajustan por medio de un software desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. La interfaz de este programa (Figura A.3) permite al usuario fijar el porcentaje de apertura de la válvula, mostrándolo por pantalla.



Figura A.3. Interfaz del programa de control de los reguladores de flujo másico

Medidor de caudal volumétrico digital

Los controladores de flujo másico de la instalación no pueden garantizar que la medida de caudal sea la real, ya que se encuentran calibrados con nitrógeno en condiciones normales de presión y temperatura. Por ello, para garantizar el caudal deseado en cada una de las líneas, se hace uso de un medidor de caudal volumétrico digital (Figura A.4). Se determina también el caudal total a la entrada del reactor y a la entrada del equipo de medición de gases con el objetivo de que no existan fugas en la instalación.



Figura A.4. Medidor de caudal volumétrico digital

El caudal de gas se muestra por pantalla, ya que un sensor calcula el tiempo que tarda una burbuja de jabón en recorrer una distancia determinada. Señalar que este aparato tiene un rango de medida de 5 a 5000 mL/min.

A.1.2 Sistema de reacción

Esta sección comprende los equipos necesarios para que la reacción se lleve a cabo. Incluye un reactor de flujo de cuarzo, un horno y un sistema de control de temperatura del horno.

Reactor de flujo de cuarzo

El reactor usado en los experimentos es un reactor de flujo de cuarzo, ya que este material es inerte con los gases de trabajo y resiste a elevadas temperaturas sin sufrir deformaciones. La figura A.5 muestra un esquema del reactor el cual se compone de dos partes cuerpo (Elementos 5, 6 y 9) y cabeza (Elementos 1, 2, 3, 4, 7, 8 y 10).

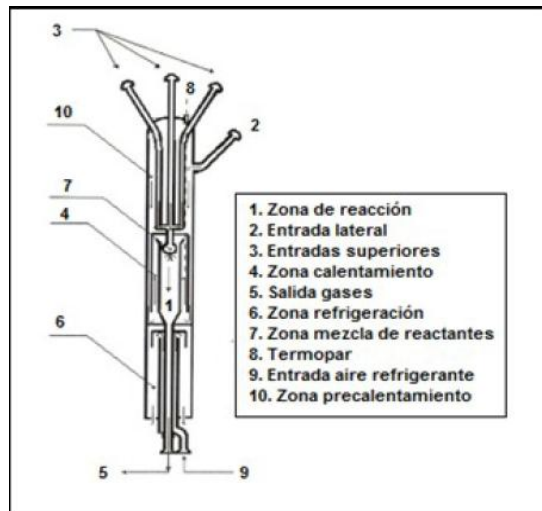


Figura A.5 Esquema del reactor de flujo de cuarzo.

El reactor fue elaborado por la empresa APLITEC, cuyo diseño fue propuesto por el grupo de Combustión y Control de Emisiones Perjudiciales de la Universidad Técnica de Dinamarca en 1996. La figura A.6 muestra una imagen real del reactor utilizado para nuestros experimentos.

En la figura A.5, se puede ver un esquema del reactor, por las entradas denotadas por el número tres entra el sulfuro de hidrógeno (H_2S), el oxígeno (O_2), el monóxido de nitrógeno (NO) y la corriente de nitrógeno (N_2) de menor cantidad. Por la entrada lateral, la número dos en el esquema, se introduce el nitrógeno en gran cantidad para que se produzca la mezcla de los reactivos correctamente.



Figura A.6 Reactor de flujo de cuarzo.

Horno eléctrico

El reactor de flujo de cuarzo se encuentra dentro de un horno eléctrico que calienta la zona de reacción. La potencia del horno eléctrico utilizado es de 20 kW

siendo este un modelo TR-1, fabricado por Forns Hobersal. Este horno ofrece un perfil de temperatura uniforme en la zona de reacción. Para ello, posee tres zonas calentadas independientemente con tres resistencias, cuyas potencias se regulan a través de una unidad de control. La temperatura máxima que se alcanza es 1150 °C.



Figura A.7 Horno eléctrico TR-1, Forns Hobersal.

Para evitar pérdidas de calor, se usan dos aislantes diferentes. Un aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y lana de vidrio que se coloca en la parte interna superior e inferior del horno de modo a cubrir la holgura que existe entre el horno y el reactor.

Sistema de control de temperatura

La temperatura del horno es controlada por una unidad de control fabricado por Forns Hobersal. Consiste en una caja que cuenta con tres controladores proporcional integral derivativo (PID), que regulan la temperatura en el horno. La figura A.8 muestra una imagen del sistema de control de temperatura del horno. En cada uno de los programadores digitales se introduce la consigna correspondiente a la temperatura que se quiere tener en el horno.



Figura A.8 Sistema de control de temperatura del horno eléctrico

Para conseguir una temperatura constante en el reactor, se disponía de un perfil de temperaturas calculado experimentalmente, del cual se adjunta en la figura A.9 la representación de la temperatura en función de la longitud del reactor.

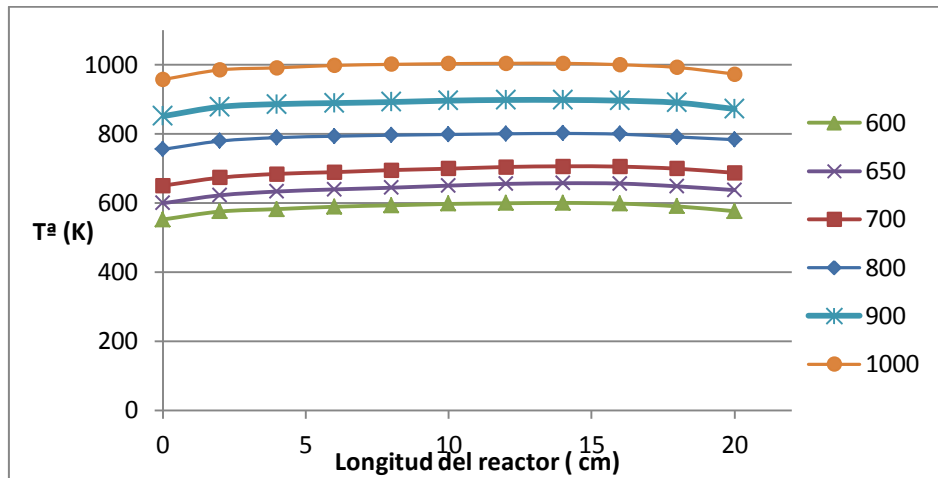


Figura A.9: Perfil de temperaturas del reactor

La tabla A.1 muestra los valores de temperatura en función de la posición del reactor, siendo la posición 0 cm la parte superior del reactor y 20 cm la inferior.

Tabla A.1: Valores numéricos del perfil de temperaturas

Temp. teórica = 600 °C		Temp. teórica = 650 °C		Temp. teórica = 700 °C	
[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]
0	552	0	599	0	650
2	575	2	622	2	673
4	582	4	633	4	684
6	589	6	639	6	689
8	593	8	644	8	695
10	597	10	650	10	699
12	599	12	655	12	704
14	600	14	657	14	706
16	598	16	656	16	705
18	590	18	648	18	699
20	576	20	637	20	687
Temp. teórica = 800 °C		Temp. teórica = 900 °C		Temp. teórica = 1000 °C	
[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]
0	755	0	851	0	957
2	779	2	878	2	985
4	789	4	886	4	991
6	793	6	889	6	998
8	796	8	892	8	1001
10	798	10	896	10	1003
12	800	12	898	12	1004

14	801	14	898	14	1004
16	799	16	896	16	1000
18	791	18	890	18	992
20	783	20	872	20	973

A.1.3 Sistema de análisis de gases

Los gases que abandonan el reactor se enfrían rápidamente para someterse a diferentes análisis. Estos análisis se realizan en continuo, es decir la salida está conectada a un micro-cromatógrafo de gases que va realizando diferentes análisis a través de “pinchazos” en la corriente de salida la cual continúa hacia un analizador de SO₂ también en continuo y otro de NO.

Antes de someter a la corriente de salida del reactor a los diferentes análisis, entre el micro-cromatógrafo y el reactor, se ha colocado un filtro para retener posibles partículas sólidas y un condensador que contiene hielo para que los gases húmedos circulen a su través y a la salida salgan secos.



Figura A.10 Condensador y porta-filtros utilizados.

Micro-cromatógrafo de gases

El modelo utilizado en este trabajo es concretamente el 3000A de Agilent , con cuatro columnas independientes: OV-1, Plot-U, Stabilwax y Molsieve y utilizando como gas portador helio (He) y Argón (Ar). En la Figura A.9 puede verse una foto del equipo, el cual tiene como objetivo detectar y cuantificar el sulfuro de hidrógeno. La programación de las mediciones se realiza mediante el software Soprane, que controla el equipo, precisando el número de mediciones que se desea actúa de forma autónoma recogiendo los datos para su posterior análisis.



Figura A.11 Micro-cromatógrafo Agilent 3000°

Las partes principales en las que se puede definir el equipo son las siguientes: un inyector calentado, una columna de muestra, una columna de referencia, un micro-detector de conductividad térmica (TCD), un equipo de control electrónico de presión (EPC), solenoides de flujo de gas y una tarjeta de control.

El proceso se divide en tres etapas: Inyección – Separación – Detección.

En la etapa de inyección se introduce la muestra gaseosa en la cámara calentada del micro-cromatógrafo. La cámara regula la temperatura de la muestra y la lleva hacia el inyector. A continuación, el inyector introduce la muestra en la columna, mientras que en una bomba de vacío permite trasladar la muestra por el sistema.

La segunda etapa, de separación, se produce dentro de la columna en la que los diferentes analitos se independizan unos de otros.

Durante la etapa de detección el gas portador fluye a través del detector de conductividad térmica (TCD). A este detector se alimenta por un lado gas portador puro y por el otro acompañado por los analitos, haciéndose pasar a cada uno de ellos por distintos filamentos calientes. La conductividad térmica de las moléculas de la muestra produce una variación en la resistencia eléctrica de los filamentos por donde transcurre la muestra en comparación con los filamentos por donde ha pasado el gas portador, este fenómeno produce una variación de temperatura que se traduce en un cambio en una señal eléctrica que es amplificada y registrada.

Analizador de Gas (NO)

Para los experimentos en los que se ha utilizado monóxido de nitrógeno, se ha utilizado un analizador de la marca ABB Advance Optima en su modelo URAS 14 con sensor infrarrojo (IR).



Figura A.12: Analizador de monóxido de nitrógeno

Este equipo dispone de una bomba que para introducir un caudal constante a la celda de análisis, para procesos de análisis en continuo como el nuestro, no necesita de ningún software para operar, el mismo es capaz de mostrar por pantalla el valor de la concentración de monóxido de nitrógeno en partes por millón. Su rango de medida es de 0 a 20000 ppm.

Analizador de Gas (SO₂)

El analizador de gases utilizados es el modelo XSTREAM –XE de EMERSON. El equipo tiene como misión el análisis de gases de proceso mediante un detector ultravioleta. Previo uso se debe calibrar el equipo con concentraciones conocidas para asegurar la fiabilidad de las medidas de concentración realizadas en él. Se hacía tanto una calibración cero como una calibración con gas patrón (2000 ppm) semanalmente.



Figura A.13 Analizador de gas X-STREAM XE

Previo uso se debe calibrar el equipo con concentraciones conocidas para asegurar la fiabilidad de las medidas de concentración realizadas en él.

A.2 Cálculo del caudal de agua

La inyección de agua se realiza pasando la corriente de nitrógeno por un borboteador que contiene el agua que queremos alimentar al reactor (Figura 5). Así, el nitrógeno se satura de agua y es introducido al reactor.



Figura A.14: Borboteador

Dependiendo de las condiciones atmosféricas del laboratorio, la cantidad de compuesto que es arrastrado por la corriente de nitrógeno varía. Para determinarla, se aplica la ecuación Ec.1, obtenida a partir del modelo de Amagat, que supone la saturación de la corriente de gas y cuya deducción se muestra a continuación:

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{(1 - Y_V)}{Y_V}} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{SR}}{P_{H_2O}} - 1} \quad Ec. 2$$

Dónde:

Q_{H₂O}: Caudal de agua arrastrada (mLN/min);

Q_{N₂}: Caudal de nitrógeno introducido (mLN/min);

Q_T: Caudal total (mLN/min);

Y_V: Fracción molar de vapor de agua;

P_{SR}: Presión Del sistema de reacción cuando se han introducido todos los gases 5 en el reactor (mbar);

P_{H₂O}: Presión de vapor del agua a la temperatura del borboteador (mbar)

El cálculo de la presión de vapor de agua (P_{H₂O}) de realizar mediante la ecuación de Antoine:

$$\ln(P_{H_2O}) \text{ mm Hg} = A - \frac{B}{T^\circ \text{ Borboteador (K)} + C} \quad Ec. 3$$

Dónde:

A: 18,3036

B: 3816,44

C: 46,13

ANEXO B Resultados experimentales parciales

En este anexo se muestran unas fichas con las condiciones en las que se ha llevado a cabo cada experimento y los resultados obtenidos en cada uno de ellos.

El tiempo de residencia en el reactor es un parámetro que depende únicamente de la temperatura y presión del laboratorio, y que se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{V_{SR}}{Q_T(P_{SR}, T_{SR})} \text{ Ec B. 1}$$

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 B.1 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, siendo estos valores válidos para todos los experimentos realizados.

Tabla B.1: 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

Concentraciones iniciales

En cada ficha de un experimento aparece una tabla en la que se muestran las concentraciones de los compuestos a estudiar para cada temperatura ensayada, las concentraciones reales al inicio del experimento son las que se muestran a 550°C.

B.1 Condiciones reductoras

B.1.1 Oxidación simple

Experimento nº: 1

Fecha: 02/03/2017

T° Ambiente: 19 °C

P Ambiente: 745 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.2: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de la botella y controladores asociados para el experimento I, Tabla I.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	50	55	0,45	H-17
H ₂ S	250	273	0,2	E-13
N ₂ (1)	90	98	99,999	D-12
N ₂ (2)	610	666	99,999	C-11
TOTAL	1000	1092	-	-

Tabla B.3: Resultados experimento I, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	478	0	0
600	478	2	0
650	462	11	0
700	440	25	0
750	414	46	0
800	376	78	0
850	340	104	0
900	301	118	12
950	280	121	21
1000	262	131	25
1050	254	131	33
1100	242	127	64

B.1.2 Oxidación con agua

Experimento nº: 2

Fecha: 05/04/2017

T° Ambiente: 19 °C

P Ambiente: 745 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.4: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados para el experimento II, Tabla 1.

Compuesto	QN(mL/min)	QCORREGIDO a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	50	55	0,45	H-2
H ₂ S	250	273	0,2	C-2
N ₂ (1)	90	86	99,999	E-2
N ₂ (2)	610	661	99,999	D-2
TOTAL	1000	1075	-	-

Tabla B.5: Resultados experimento II, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	490	0	0
600	486	4	0
650	468	10	0
700	443	23	0
750	415	40	0
800	360	52	0
850	336	66	0
900	300	78	18
950	258	87	95
1000	232	103	306
1050	226	114	626
1100	200	120	1050

B.1.3 Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno

Experimento nº: 3

Fecha: 10/03/2017

T° Ambiente: 29 °C

P Ambiente: 748 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.6: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento III, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	50	55	0,45	H-17
H ₂ S	250	273	0,20	E-13
NO	132	144	0,30	D-12
N ₂	568	620	99,999	C-11
TOTAL	1000	1092	-	-

Tabla B.7: Resultados experimento III, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm	NO ppm
550	493	0	0	475
600	493	0	0	475
650	488	0	0	475
700	474	0	0	475
750	448	11	0	475
800	422	36	3	475
850	375	69	27	475
900	324	96	70	475
950	290	113	113	475
1000	251	126	156	475
1050	240	132	238	475
1100	212	138	355	475

B.2 Condiciones ligeramente reductoras

B.2.1 Oxidación simple

Experimento nº: 4

Fecha: 24/02/2017

T° Ambiente: 20 °C

P Ambiente: 745 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.8: Resumen de compuestos, caudales , concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento IV, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	117	126	0,45	H-17
H ₂ S	250	272	0,2	E-13
N ₂ (2)	90	98	99,999	D-12
N ₂ (1)	543	589	99,999	C-11
TOTAL	1000	1092	-	-

Tabla B.9: Resultados experimento IV, Tabla 1.

T° [° C]	H ₂ S (ppm)	SO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
550	494	0	0
575	492	3	0
600	488	6	0
625	463	8	0
650	442	11	0
675	432	18	0
700	357	162	0
725	293	241	9
750	209	317	36
775	157	358	59
800	70	383	89
850	16	408	112
900	15	410	115
950	7	400	120
1000	19	348	100
1050	36	338	145
1100	4	337	205

B.2.2 Oxidación con agua

Experimento nº: 5

Fecha: 08/02/2017

T° Ambiente: 16 °C

P Ambiente: 746 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.10: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento V, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	117	126	0,45	H-17
H ₂ S	250	270	0,2	E-13
N ₂ (1)	90	87	99,999	D-12
N ₂ (2)	543	590	99,999	C-11
TOTAL	1000	1092	-	-

Tabla B.11: Resultados experimento V, Tabla 1.

T° [° C]	H ₂ S (ppm)	SO ₂ (ppm)	H ₂ (ppm)
550	550	0	0
600	549	1	0
650	491	59	0
700	372	129	14
725	314	182	35
750	230	238	62
800	118	323	83
825	86	350	92
850	53	366	113
900	35	378	125
950	35	360	111
1000	61	343	136
1100	47	429	487

B.2.3 Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno

Experimento nº: 6

Fecha: 30/03/2017

T° Ambiente: 16 °C

P Ambiente: 742 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.12: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento VI, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	117	127	0,45	H-17
H ₂ S	250	272	0,20	E-13
NO	132	144	0,38	D-12
N ₂	501	546	99,999	C-11
TOTAL	1000	1092	-	-

Tabla B.13: Resultados experimento VI, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm	NO ppm
550	476	0	0	544
575	476	0	0	544
600	468	5	0	544
650	462	6	0	544
700	460	7	0	544
750	300	164	13	544
800	136	296	68	544
850	54	373	125	544
900	6	408	155	544
950	15	400	167	544
1000	3	390	187	544
1050	0	387	282	544
1100	0	385	510	544

B.3 Condiciones estequiométricas

B.3.1 Oxidación simple

Experimento nº: 7

Fecha: 15/02/2017

T° Ambiente: 18 °C

P Ambiente: 751 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.14: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento VII, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	167	180	0,45	H-17
H ₂ S	250	270	0,20	E-13
N ₂ (2)	90	97	99,999	D-12
N ₂ (1)	493	532	99,999	C-11
TOTAL	1000	1079	-	-

Tabla B.15: Resultados experimento VII, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	472	2	0
575	471	2	0
600	469	4,6	0
625	440	12,5	0
650	407	34	0
675	338	143	0
700	179	396	23
725	19	412	81
750	0	413	101
800	0	407	0
850	0	406	0
900	0	405	0
950	0	405	0
1000	0	405	0
1050	0	407	0
1100	0	409	0

B.3.2 Oxidación con agua

Experimento nº: 8

Fecha: 17/03/2017

T° Ambiente: 18 °C

P Ambiente: 751 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.16: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento VIII, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	167	180	0,45	H-17
H ₂ S	250	270	0,20	E-13
N ₂ (2)	90	97	99,999	D-12
N ₂ (1)	493	532	99,999	C-11
TOTAL	1000	1079	-	-

Tabla B.17: Resultados experimento VIII, Tabla 1

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	440	3	0
600	408	7	0
625	382	23	0
650	276	125	0
675	123	276	31
700	4	350	80
725	6	367	88
750	2	367	55
775	0	367	18
800	0	367	2
850	0	367	0
900	0	367	0
950	0	368	0
1000	0	368	0
1050	0	370	0
1100	0	368	0

B.3.3 Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno

Experimento nº: 9

Fecha: 31/03/2017

T° Ambiente: 20 °C

P Ambiente: 746 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.18: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento IX, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	167	182	0,45	H-17
H ₂ S	250	273	0,20	E-13
NO	132	144	0,38	D-12
N ₂ (1)	451	493	99,999	C-11
TOTAL	1000	1093	-	-

Tabla B.19: Resultados experimento IX, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm	NO ppm
550	488	0	0	533
575	488	0	0	533
600	488	1	0	533
625	482	3	0	533
650	479	4	0	533
675	468	5	0	533
700	457	12	0	533
725	454	34	0	533
750	290	213	13	533
775	102	379	88	533
800	19	465	126	533
850	0	494	159	533
900	0	496	166	533
950	0	496	146	533
1000	0	496	113	533
1050	0	495	105	533
1100	0	496	242	533

B.4 Condiciones ligeramente oxidantes

B.4.1 Oxidación simple

Experimento n°: 10

Fecha: 03/03/2017

T° Ambiente: 24 °C

P Ambiente: 740 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.20: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento X, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	200	223	0,45	H-17
H ₂ S	250	279	0,20	E-13
N ₂ (1)	90	101	99,999	D-12
N ₂ (2)	460	513	99,999	C-11
TOTAL	1000	1116	-	-

Tabla B.21: Resultados experimento X, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	480	0	0
575	480	0	0
600	464	12	0
625	435	30	0
650	414	65	0
675	242	238	19
700	112	375	65
725	3	473	117
750	3	488	138
800	5	488	119
850	5	489	62
900	5	489	8
950	3	489	0
1000	5	489	0
1050	7	489	45
1100	0	489	216

B.4.2 Oxidación con agua

Experimento nº: 11

Fecha: 16/03/2017

T° Ambiente: 20 °C

P Ambiente: 749 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.22: Resumen de compuestos, , concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento XI, Tabla 1.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	200	218	0,45	H-17
H ₂ S	250	272	0,20	E-13
N ₂ (1)	90	88	99,999	D-12
N ₂ (2)	460	501	99,999	C-11
TOTAL	1000	1079	-	-

Tabla B.23: Resultados experimento XI, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	476	0	0
600	476	0	0
625	476	0	0
650	469	4	0
675	215	264	37
700	50	415	95
750	3	491	124
750	3	491	124
800	2	491	41
850	0	490	0
900	0	490	0
950	0	489	0
1000	0	490	0
1050	0	490	0
1100	0	489	0

B.4.3 Oxidación con agua y monóxido de nitrógeno

Experimento nº: 12

Fecha: 18/04/2017

T° Ambiente: 20 °C

P Ambiente: 744 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.24: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de las botellas y controladores asociados al experimento XII, Tabla .

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	200	219	0,45	E-2
H ₂ S	250	274	0,2	C-2
NO	132	145	0,38	H-2
N ₂ (1)	418	445	99,999	D-2
TOTAL	1000	1083	-	-

Tabla B.25: Resultados experimento XII, Tabla 1.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm	NO ppm
450	487	0	0	0
500	470	17	0	519
550	443	43	0	519
600	365	110	0	519
650	288	205	0	519
700	134	338	22	519
750	6	461	74	519
800	0	488	102	519
850	0	489	106	519
900	0	489	91	519
950	0	488	75	519
1000	0	489	76	519
1050	0	490	134	519
1100	0	490	331	519

B.5 Experimentos excluidos

B.5.1 Experimentos excluidos en condiciones reductoras

Experimento n°: 13

Fecha: 10/03/2017

Causa de exclusión: Con el oxígeno introducido, la conversión obtenida no es posible.

T° Ambiente: 19 °C

P Ambiente: 745 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.26: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de botella y controladores asociados para el experimento XIII.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración botella (%)	Controlador
O ₂	50	54,97	0,45	H-17
H ₂ S	250	270,34	0,2	E-13
N ₂ (1)	90	86,6	99,999	D-12
N ₂ (2)	610	659,64	99,999	C-11
TOTAL	1000	1071,55	-	-

Tabla B.27: Resultados experimento XIII

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
600	532	0	0
625	518	34	0
650	493	38,5	0
675	464	45,4	0
700	444	51,2	0
750	392	75	0
800	330	100	25
850	254	130	84
900	151	167	190
950	54	216	329
1000	13	276	482
1050	10	310	681
1100	4,5	324	991

B.5.2 Experimentos excluidos en condiciones ligeramente reductoras

Experimento n°: 14

Fecha: 17/02/2017

Causa de exclusión: Concentración inicial errónea y medida de SO₂ errónea.

T° Ambiente: 19 °C

P Ambiente: 745 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.28: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de botella y controladores asociados al experimento XIV.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración botella (%)	Controlador
O ₂	117	127,49	0,45	H-17
H ₂ S	250	272,42	0,2	E-13
N ₂ (1)	90	98,07	99,999	D-12
N ₂ (2)	543	591,69	99,999	C-11
TOTAL	1000	1089,67	-	-

Tabla B.29: Resultados experimento XIV.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	295	0	0
600	290	21	0
650	253	117	0
700	53	355	28
750	0	317	73
800	0	316	45
850	1	315	4

B.5.3 Experimentos excluidos en condiciones estequiométricas

Experimento nº: 15

Fecha: 15/02/2017

Causa de exclusión: Medida puntual excesiva durante los primeros momentos de la combustión, debido a deposición de azufre de otro experimento. Hubo que limpiar la salida del reactor.

T° Ambiente: 19 °C

P Ambiente: 745 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.30: Resumen de compuestos, caudales , concentraciones de botella y controladores asociados al experimento XV.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} (mL/min)	Concentración Botella %	Controlador
O ₂	167	180	0,45	H-17
H ₂ S	250	270	0,20	E-13
N ₂ (2)	90	97	99,999	D-12
N ₂ (1)	493	532	99,999	C-11
TOTAL	1000	1079	-	-

Tabla B.31: Resultados experimento XIV.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
550	472	1,5	0
575	480	2,3	0
600	470	4,6	0
625	433	12,5	0
650	407	34,3	0
675	338	143,2	0
700	179	396	23
725	19	452	81
750	0	413	101
800	0	407	0
850	0	406	0
900	0	405	0
950	0	405	0
1000	0	405	0
1050	0	407	0
1100	0	409	0

B.5.4 Experimentos excluidos en condiciones oxidantes

Experimento nº: 16

Fecha: 03/03/2017

Causa de exclusión: Debido a azufre sólido acumulado en el reactor, puntualmente la medida de SO₂ alcanzaba máximos incoherentes. Se procedió a la limpieza del mismo.

T° Ambiente: 20 °C

P Ambiente: 751 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.32: Resumen de compuestos, caudales, concentraciones de botella y controladores asociados al experimento XVI.

Compuesto	Q _N (mL/min)	Q _{CORREGIDO} a TLAB y PLAB (mL/min)	Concentración botella (%)	Controlador
O ₂	200	223,5	0,45	H-17
H ₂ S	250	279,33	0,2	E-13
N ₂ (1)	90	100,9	99,999	D-12
N ₂ (2)	460	513	99,999	C-11
TOTAL	1000	1116,73	-	-

Tabla B.33: Resultados experimento XVI.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm
450	485	0	0
500	477	7	0
550	465	15	0
575	461	23	0
600	439	37	0
625	435	63	0
650	353	210	0
675	241	366	15
700	86	525	61
725	25	476	115
750	21	460	114
800	19	459	66
850	15	458	20
900	4	457	0
950	2	457	0
1000	3	457	1
1050	0	457	0
1100	0	458	0

B.5.4 Experimentos excluidos en condiciones oxidantes

Experimento n°: 17

Fecha: 05/04/2017

Causa de exclusión: La temperatura de inicio de la reacción era demasiado prematura y pensamos que se debía a que la temperatura indicada por el horno era errónea debido a la histéresis que podría haberse generado por hacer dos experimentos en un día y bajar la temperatura de 1100C a 500C. Finalmente se repitió el experimento otro día y se observó de nuevo el mismo comportamiento descartando la histéresis como explicación.

T° Ambiente: 20° C

P Ambiente: 751 mm Hg

Intervalo de T° estudiado: 550 – 1100 °C

Tabla B.34: Resumen de compuestos, caudales , concentraciones de botella y controladores asociados al experimento XVII.

Compuesto	QN(mL/min)	Q(mL/min)	Concentración botella (%)	Controlador
O ₂	200	219	0,45	E-2
H ₂ S	250	273	272	C-2
NO	132	144	0,38	H-2
N ₂	418	445	99,99	D-2
TOTAL	1000	1081		

Tabla B.35: Resultados experimento XVII.

T° (°C)	H ₂ S ppm	SO ₂ ppm	H ₂ ppm	NO ppm
500	516	18	0	535
550	461	52	0	535
600	397	122	0	533
650	284	226	0	533
700	175	336	17	533
750	61	444	62	533
800	4	520	125	533
850	10	527	130	533
900	0	528	145	533
1000	0	528	165	533
1100	0	528	232	533

ANEXO C Comparativa entre datos teóricos y experimentales.

La simulación de la oxidación de sulfuro de hidrógeno se ha llevado a cabo mediante el software CHEMKIN-PRO. Este software es capaz de dar solución a problemas que se basen en modelos químicos complejos con cinéticas compuestas por multitud de reacciones y especies químicas. CHEMKIN permite la solución, interpretación de resultados y formulación, tanto en fase homogénea como heterogénea

Este software destaca por la resolución de problemas en campos como la corrosión, la catálisis o la combustión. Se ha utilizado la versión comercial CHEMKIN-Pro 2016 [17], de la compañía Reaction Design.

C.1 Comparativa en condiciones reductoras

Las figuras C.1, C.2 y C.3 muestran la comparación entre los resultados obtenidos en laboratorio y los del modelado con ChemkinPro. Como se observa la correspondencia no es total pero las tendencias de ambos son similares. La mayor discordancia se encuentra en la comparativa del hidrógeno, sobre todo en el rango que va de los 850 a los 1100 °C.

De los tres experimentos que se presentan para condiciones reductoras, el modelo teórico que mejor se ajusta a los datos experimentales es el que se produce al simular el experimento III (oxidación de sulfuro de hidrógeno con monóxido de nitrógeno y agua). En este experimento incluso el comportamiento real del hidrógeno es análogo al del modelo, hasta el entorno de los 1100 °C, en el cual de nuevo la producción de hidrógeno aumenta súbitamente.

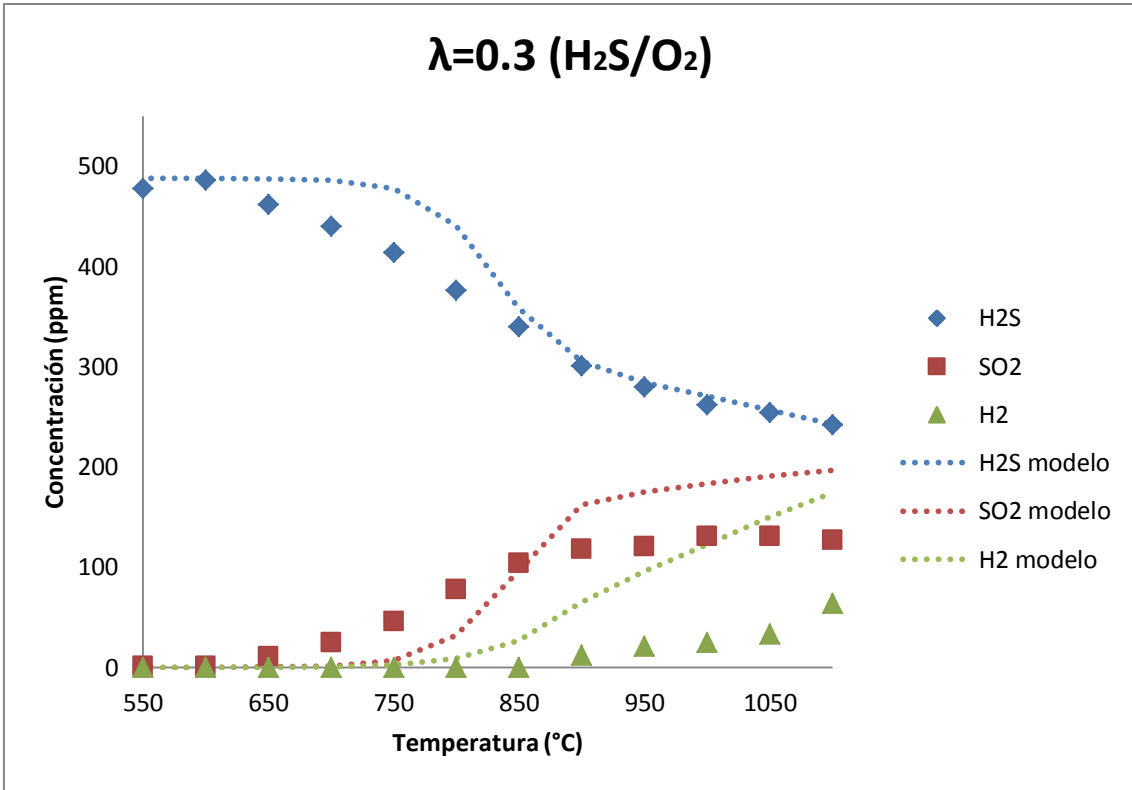


Figura C.1: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento I, Tabla 1.

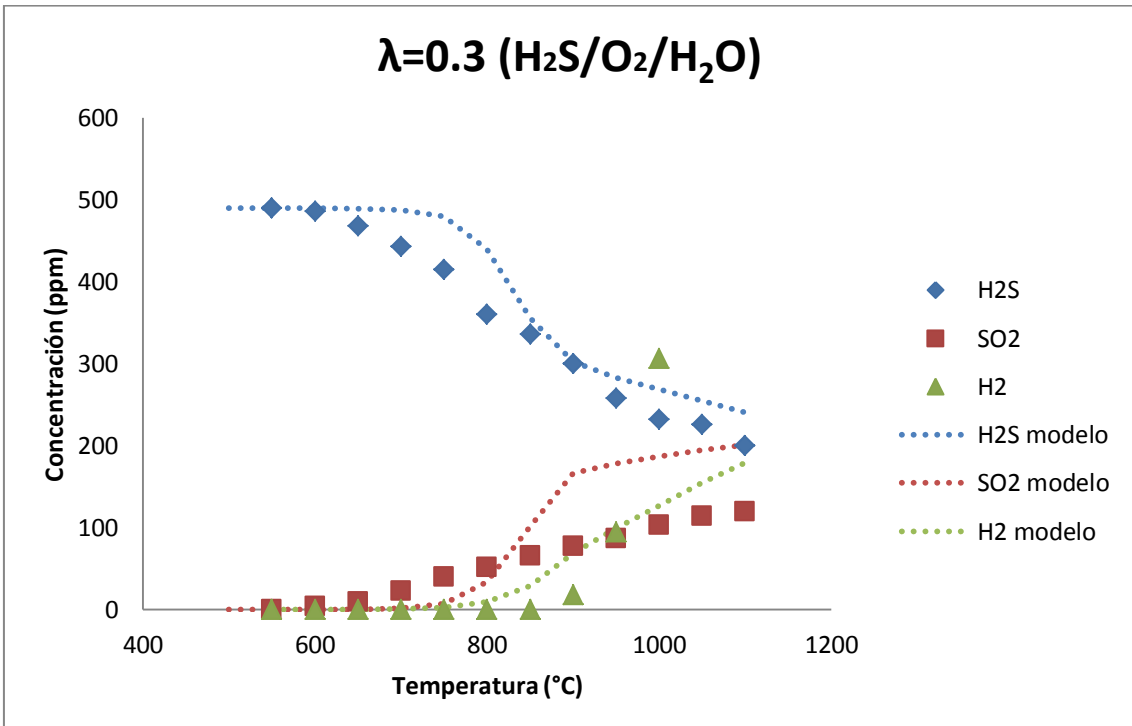


Figura C.2: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento II, Tabla 1.

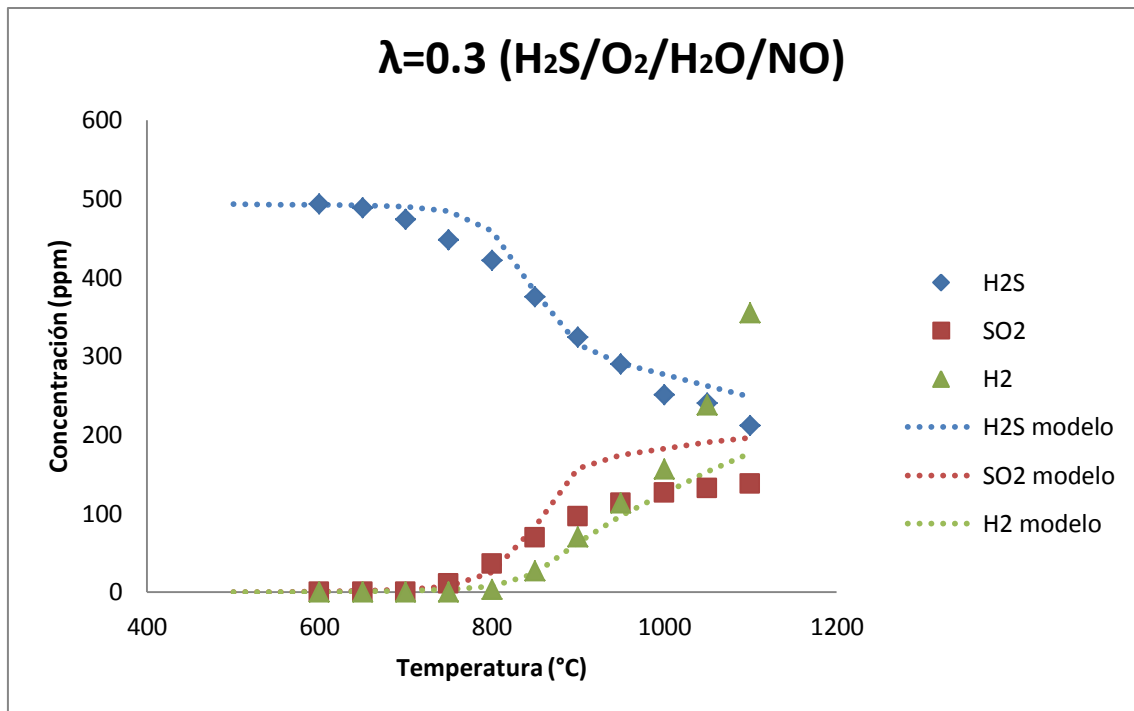


Figura C.3: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento III, Tabla 1.

C.2 Comparativa en condiciones ligeramente reductoras

Las figuras C.4, C.5 y C.6 muestran la comparación entre los resultados obtenidos en laboratorio y los del modelado con ChemkinPro. Como se observa la correspondencia no es total pero las tendencias de ambos son similares. El hidrógeno de nuevo vuelve a dar resultados diferentes, si bien se predice su formación, los resultados son distintos sobre todo a altas temperaturas, entre 1000 y 1100 °C.

De los tres experimentos que se presentan para condiciones ligeramente reductoras, prácticamente los tres han dado resultados similares en cuanto a similitud, siendo el mejor de los tres el experimento IV (oxidación simple de sulfuro de hidrógeno), en el cual el comportamiento del hidrógeno es muy similar, incluso a altas temperaturas.

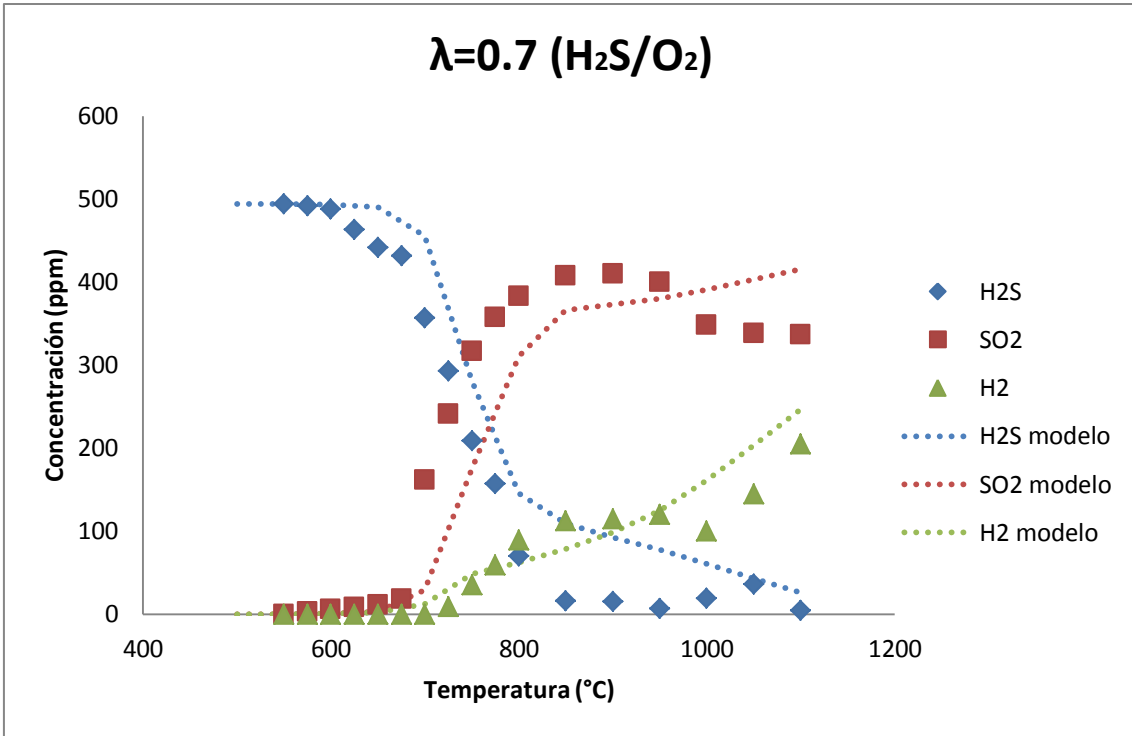


Figura C.4: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento IV, Tabla 1.

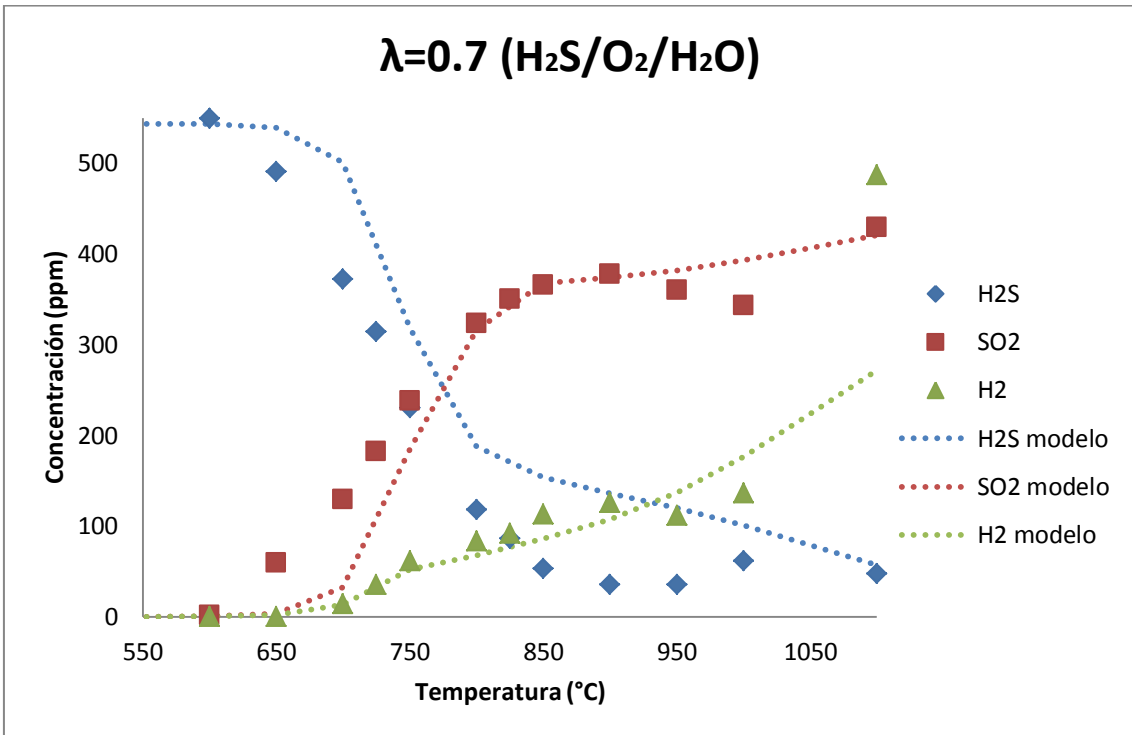


Figura C.5: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento V, Tabla 1.

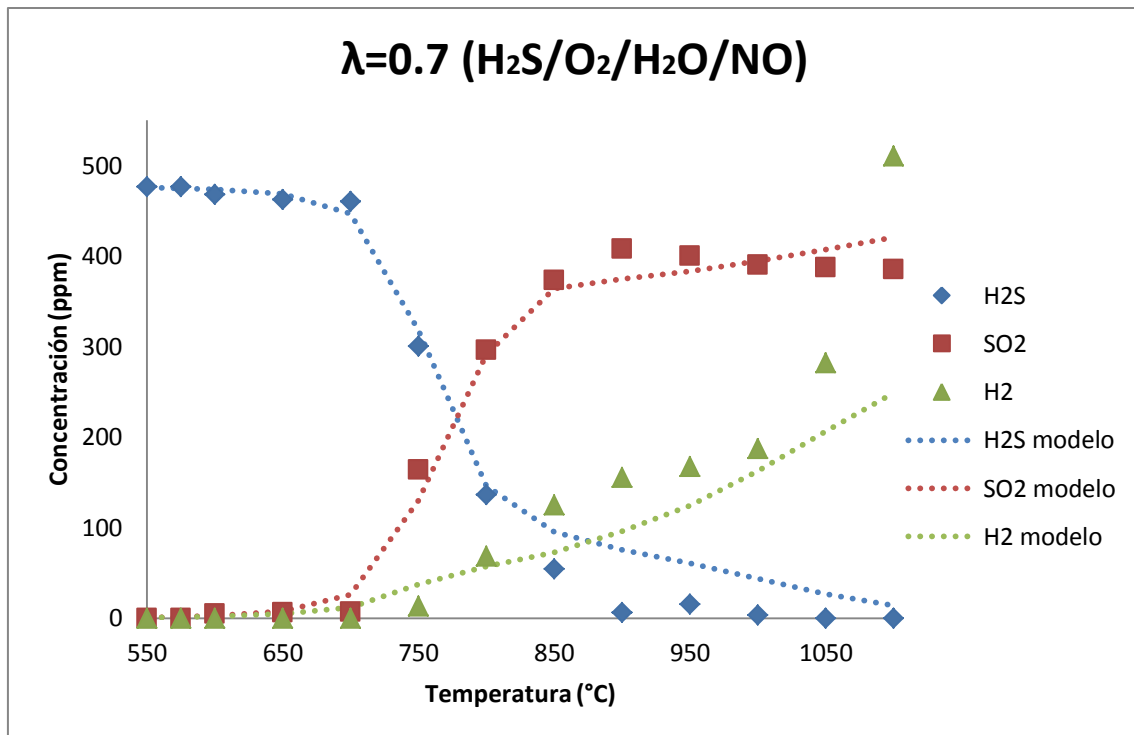


Figura C.6: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento VI, Tabla 1.

C.3 Comparativa en condiciones estequiométricas

Las figuras C.7, C.8 y C.9 muestran la comparación entre los resultados obtenidos en laboratorio y los del modelado con ChemkinPro. Los resultados para condiciones estequiométricas son satisfactorios, el ajuste es muy preciso, incluso para el hidrógeno en los experimentos VII y VIII.

Si bien el experimento IX (oxidación de sulfuro de hidrógeno con monóxido de nitrógeno y agua) ha dado un ajuste muy preciso en cuanto al comportamiento del sulfuro de hidrógeno (H₂S) y el dióxido de azufre (SO₂), de nuevo para el hidrógeno a altas temperaturas, se produce una diferencia de resultados considerable, siendo de nuevo el rango de temperaturas comprendido entre 950 y 1100 °C el más significativo.

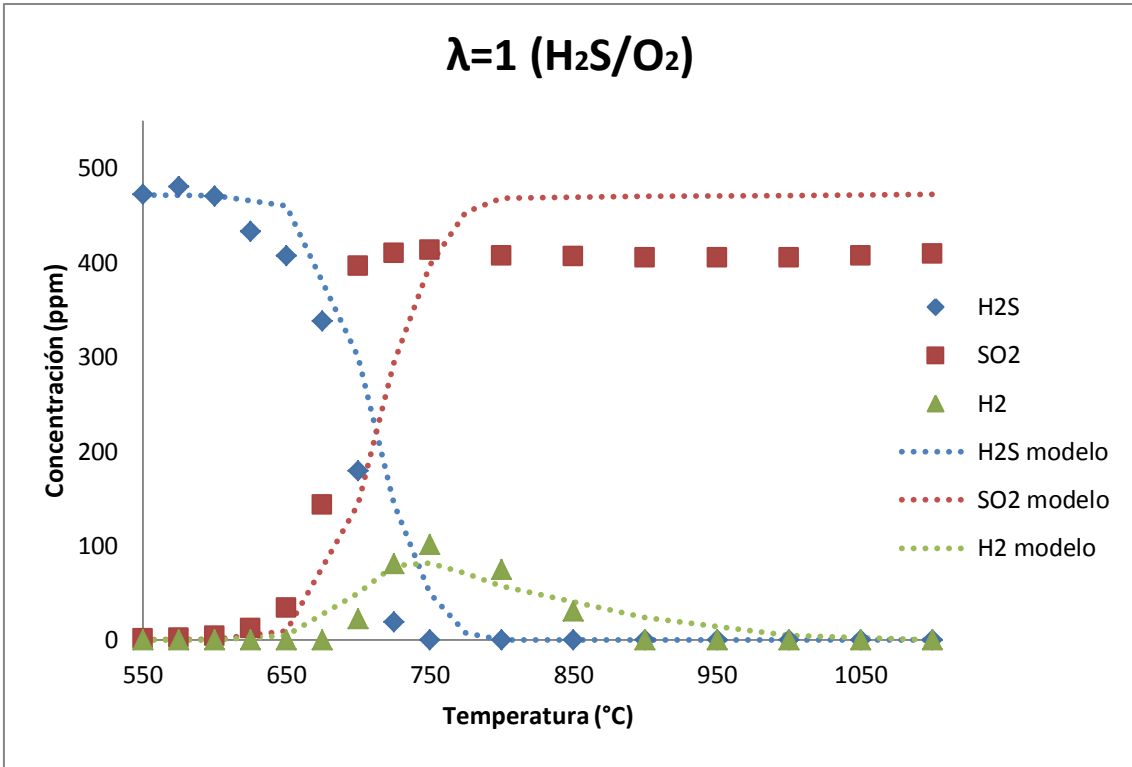


Figura C.7: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento VII, Tabla 1.

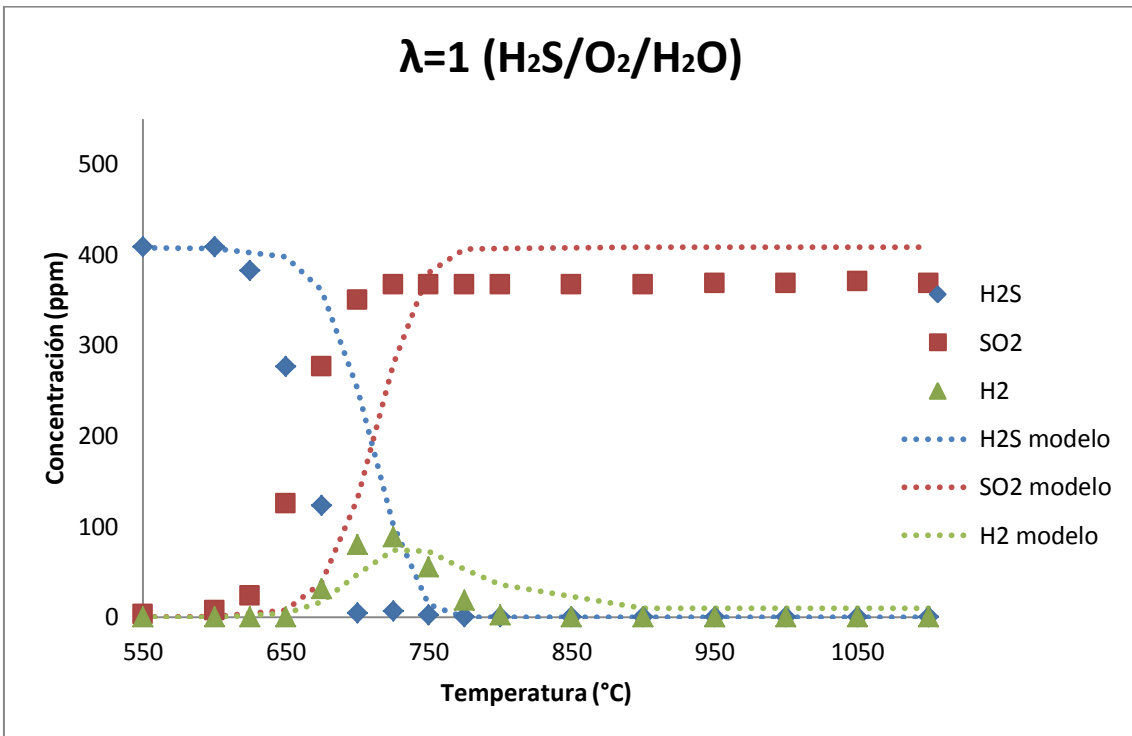


Figura C.8: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento VIII, Tabla 1.

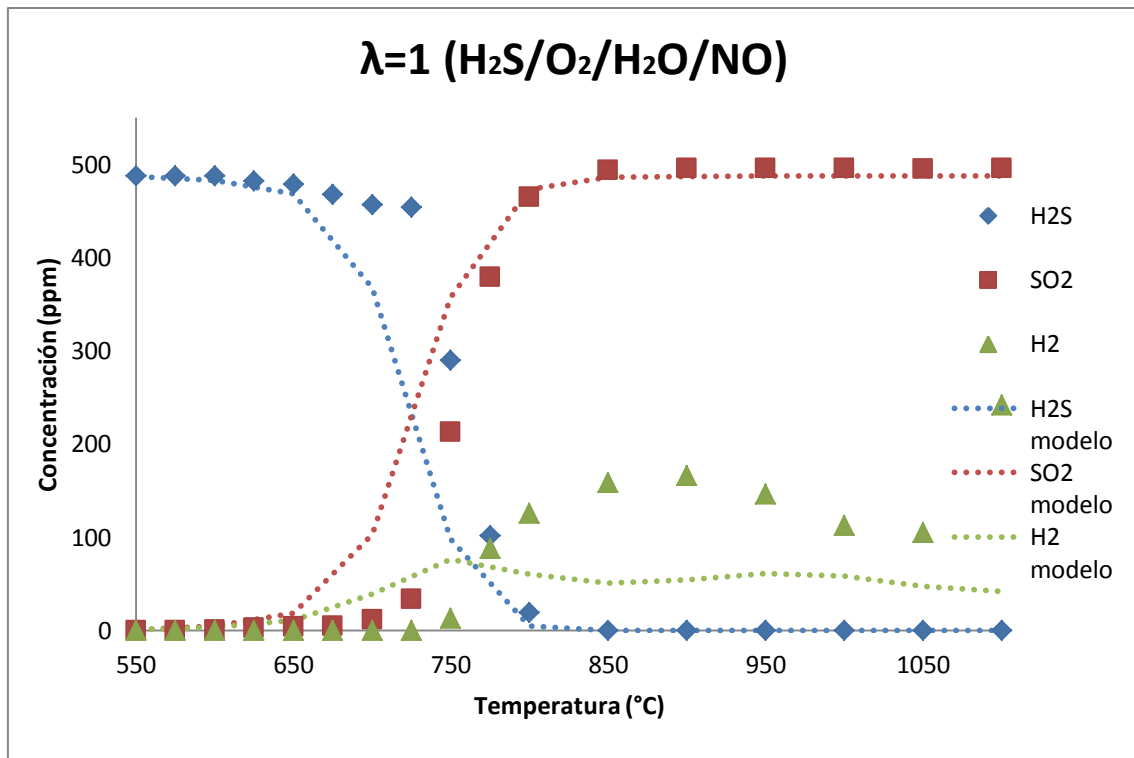


Figura C.9: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento IX, Tabla 1.

C.4 Comparativa en condiciones oxidantes

Las figuras C.10, C.11 y C.12 muestran la comparación entre los resultados obtenidos en laboratorio y los del modelado con ChemkinPro. Los resultados para condiciones oxidantes han sido satisfactorios, el ajuste es muy preciso, incluso para el hidrógeno, en los experimentos X y XI. En cambio, el modelo no predice con precisión el experimento con NO, el inicio de la reacción más temprano no es seguido por el modelo ni la producción de hidrógeno (H₂).

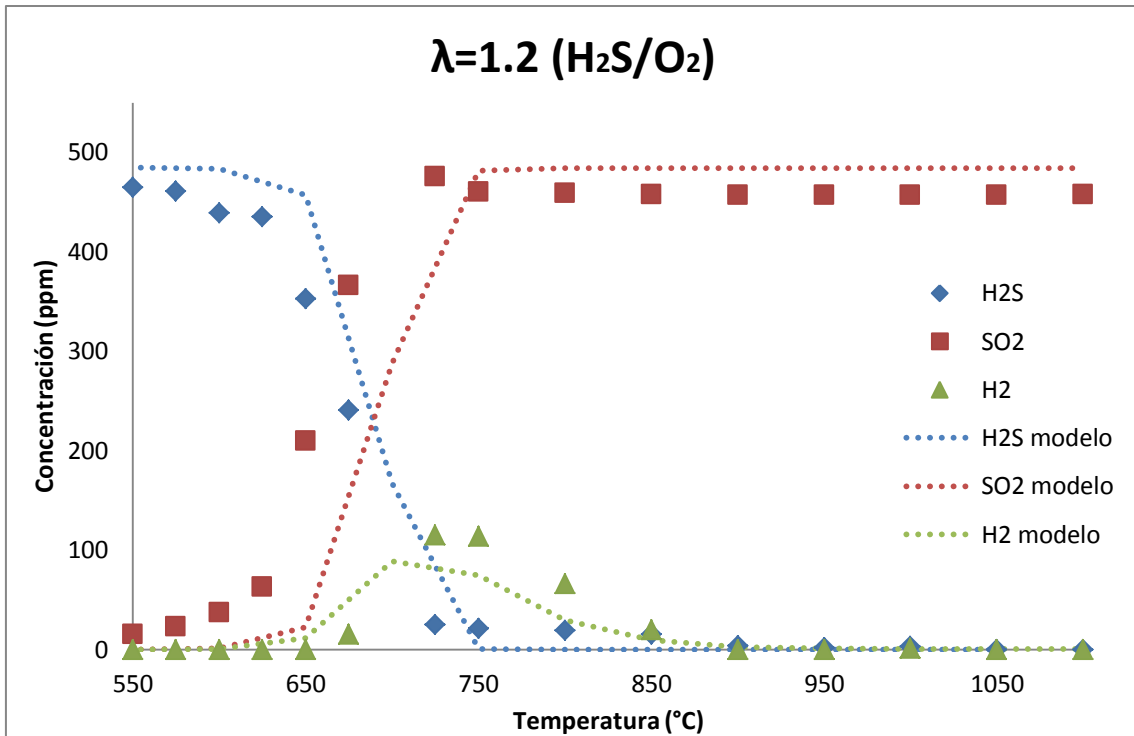


Figura C.10: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento X, Tabla 1.

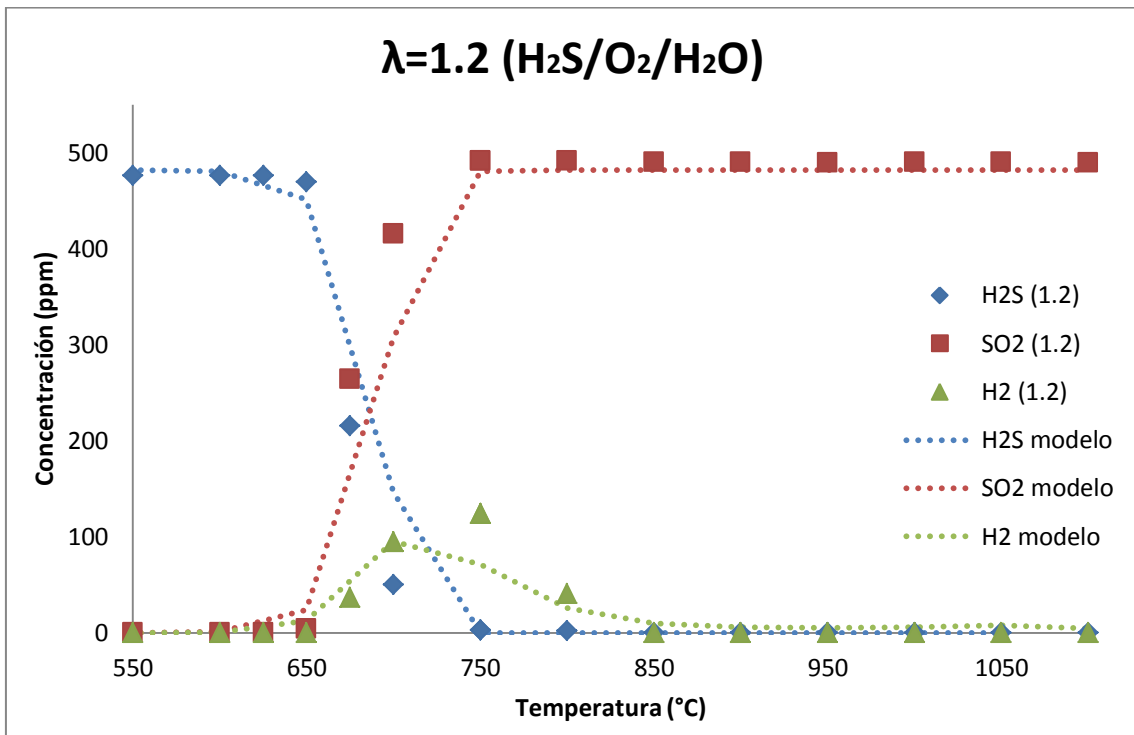


Figura C.11: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento XI, Tabla 1.

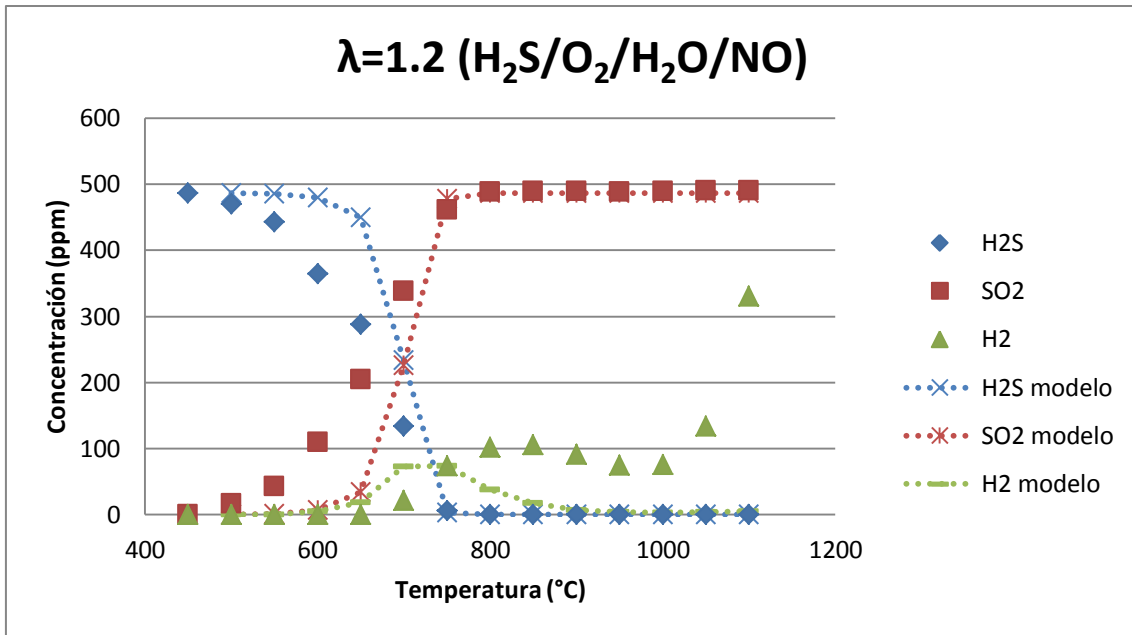


Figura C.12: Comparativa resultados reales y con ChemkinPro del experimento XII, Tabla 1.

ANEXO D Software Chemkin-Pro

D.1 Introducción

Para realizar la simulación del proceso de oxidación de H_2S a presión atmosférica se ha utilizado el software CHEMKIN-PRO. Este software es capaz de resolver problemas que involucren modelos químicos complejos con cinéticas que pueden estar compuestas por muchas reacciones y especies químicas. CHEMKIN facilita la formulación, solución e interpretación de problemas en fase homogénea. En este trabajo se ha utilizado la versión comercial CHEMKIN-Pro [17], de la compañía Reaction Design.

D.2 Estructura del programa

GAS-PHASE KINETICS Pre-processor es un programa que lee una descripción simbólica del mecanismo de reacción en fase gas y extrae los datos termodinámicos necesarios de cada especie involucrada en el mecanismo. Para la ejecución del programa se necesitan dos ficheros:

Fichero Gas Phase Chemistry: En él se introducen las reacciones que componen el mecanismo de reacción. Este fichero debe incluir los elementos y especies que intervienen en el mecanismo de reacción y la descripción del mismo. En la descripción de las reacciones, se deben incluir los tres coeficientes de la ecuación de Arrhenius modificada para el cálculo de la constante cinética de la reacción.

Fichero Thermodynamic Data: Base de datos que incluye toda la información termodinámica de las especies involucradas en el mecanismo de reacción. La base de datos debe contener una serie de datos para cada especie química en un formato específico.

Cuando el mecanismo cinético y los datos termodinámicos se han introducido en el formato adecuado, se ejecuta el Pre-processor para producir el GAS-PHASE KINETICS Linking File, que contiene toda la información química requerida respecto a la cinética en fase gas del problema (elementos, especies y reacciones). Este fichero tiene que crearse para cualquier tipo de aplicación o modelo de reactor de Chemkin-Pro que se quiera realizar.

El software CHEMKIN-Pro permite simular multitud de modelos de reactor (CHEMKIN Application): reactores de flujo-pistón (PFR), de mezcla perfecta (CSTR), motores de combustión interna (MACI) entre otros. Para este trabajo se utiliza el modelo de reactor de flujo pistón. Según el modelo de reactor elegido, el usuario debe especificar unas condiciones del proceso determinadas (Application Input). En este estudio se considera un modelo de presión y temperatura constantes, por lo que para cada simulación se requiere especificar las siguientes condiciones de operación del proceso: temperatura, presión, concentración y caudal de gases reactantes así como dimensiones del reactor (longitud y diámetro). El análisis de las temperaturas se puede hacer según dos modelos distintos:

Con perfil de temperaturas. Para cada temperatura de análisis, se introduce el perfil de temperaturas completo a lo largo de la longitud del reactor.

Con temperatura constante. Se establece que la zona de reacción es isoterma, suponiendo que las zonas anterior y posterior se encuentran a una temperatura muy baja a la que no se produce reacción.

El modelo de temperatura constante requiere menos coste computacional ya que en una única resolución se puede realizar toda la simulación mientras que para el modelo de perfil de temperaturas se debe resolver para cada temperatura por separado.

El tratamiento de datos (Text Output), una vez realizado el cálculo de cada caso particular, el software CHEMKIN-Pro permite analizar los resultados a través del propio programa, ya que dispone de un post-procesador para representar los datos de forma gráfica o bien mediante un post-procesador externo (como puede ser Microsoft Excel), donde se obtendrán todos los datos del proceso que se deseen de una forma numérica, que requerirán un posterior tratamiento. La opción elegida fue la de un post-procesador externo, concretamente Microsoft Excel 2010 ya que el resto de datos del trabajo se encontraban en dicho formato.

El software también ofrece otras herramientas, como el análisis de la velocidad de reacción (Reaction Path Analyzer Tool), que permite comparar la importancia de cada reacción con respecto al conjunto de reacciones en que interviene una especie determinada y todo ello con respecto al mecanismo global de reacción planteado en el modelo. Esto permite identificar los caminos preferenciales por los que transcurre un mecanismo de reacción para unas condiciones en determinadas.

ANEXO E Mecanismo de Reacción

E.1 Mecanismo de Reacción

El mecanismo cinético químico utilizado se desarrolló en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GTP) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) por Abián y cols. [18].

A continuación, en el apartado E.2, se muestran todas las reacciones añadidas al mecanismo de Abián y cols. con los valores de los parámetros de la ecuación de Arrhenius modificada (Ec. E.1) que se utiliza para el cálculo de la constante de velocidad de reacción:

$$k = AT^{\beta} \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \text{ Ec. E. 1}$$

Dónde:

A = Factor pre-exponencial [mol, cm, s, K].

β = Exponente de temperatura.

E = Energía de activación [cal/mol].

T = Temperatura [K].

R = Constante universal de los gases (1,989 cal/mol K).

E.2 Reacciones

Sub-mecanismo de reacción añadido al de Abián y cols., siendo las unidades de la ecuación de Arrhenius: mol, cm, s, cal y K.

Reacción	A	β	EA	Fuente
SH+H2O2=H2S+HO2	5.6E4	2.82	8668	[10]
H2S+HO2=HSO+H2O	1.0E0	3.29	6224	[10]
SH+HO2=H2S+O2	3.8E4	2.78	-1529	[10]
H2S+O2=HSO+OH	1.0E11	0.	49100	[10]
H2S+O3=SO2+H2O	5.3E8	1.66	11665	[10]
H2S+O3=HOSO+OH	1.1E3	2.77	11369	[10]
H2S+SO=SH+HSO	5.4E3	3.21	26824	[10]
H2S+SO=SH+HOS	1.0E13	0.0	36500	[10]
H2S+SO2=S2O+H2O	1.7E6	1.86	37740	[10]
S+H+M=SH+M	6.2E16	-0.6	0	[10]
SH+O=S+OH	1.8E12	0.0	0	[10]
SH+O=S+OH	4.3E11	0.724	0	[10]
SH+OH=HOS+H	1,00E+13	0.0	7400	[10]
SH+HO2=SO+H2O	3.2E2	2.58	-2071	[10]
S+H2O2=SH+HO2	4.1E6	2.2	12619	[10]
SH+O2=S+HO2	4.7E6	2.02	36913	[10]
SH+O2=SO+OH	7.5E4	2.05	16384	[10]

$\text{SH} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}$	1.5E5	2.12	11020	[10]
$\text{SH} + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{HSO}_2(+\text{M})$	8.7E14	-0.26	298	[10]
$\text{SH} + \text{O}_3 = \text{HSO} + \text{O}_2$	5.7E12	0.0	556	[10]
$\text{SH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HSOH} + \text{OH}$	9.5E3	2.8	9829	[10]
$\text{S} + \text{HO}_2 = \text{SO} + \text{OH}$	5.7E13	0.0	0	[10]
$\text{HSO} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{HO}_2$	6.4E5	2.63	19013	[10]
$\text{HSO} + \text{O}_2 = \text{SO} + \text{HO}_2$	2.9E1	3.2	14529	[10]
$\text{HSO} + \text{O}_2 = \text{HSO}_2 + \text{O}$	8.4E-7	5.1	11312	[10]
$\text{HSO} + \text{O}_3 = \text{SH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	1.5E12	0.0	2230	[10]
$\text{HSO} + \text{O}_3 = \text{HSO}_2 + \text{O}_2$	1.3E12	0.0	2230	[10]
$\text{HSO} + \text{O}_3 = \text{SO} + \text{OH} + \text{O}_2$	5.0E0	3.6	7191	[10]
$\text{SH} + \text{SH}(+\text{M}) = \text{H}_2\text{S}_2(+\text{M})$	9.0E11	0.16	-1432	[10]
$\text{H}_2\text{S} + \text{S}(+\text{M}) = \text{H}_2\text{S}_2(+\text{M})$	6.4E7	1.28	-478	[10]
$\text{H}_2\text{S}_2 + \text{SH} = \text{HS}_2 + \text{H}_2\text{S}$	6.4E3	2.98	-1480	[10]
$\text{HS}_2 + \text{H} = \text{SH} + \text{SH}$	9.7E7	1.62	-1030	[10]
$\text{HS}_2 + \text{H} = \text{SH} + \text{SH}$	1.6E18	-0.98	261	[10]
$\text{HS}_2 + \text{O}_2 = \text{S}_2 + \text{HO}_2$	8.4E1	2.95	7071	[10]
$\text{HS}_2 + \text{O}_2 = \text{HSO} + \text{SO}$	6.6E3	1.9	7071	[10]
$\text{HS}_2 + \text{SH} = \text{S}_2 + \text{H}_2\text{S}$	6.3E3	3.05	-1105	[10]