

Conversión de SO₂ a azufre elemental sin generación de contaminantes usando BaS-BaSO₄

Rafael Padilla Durán

Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Concepción,
Edmundo Larenas 285,
Concepción - CHILE
rpadilla@udec.cl

Resumen

En este trabajo, inicialmente se realiza una revisión de los procesos existentes para abatir el SO₂ de los gases generados en las fundiciones de cobre, discutiendo sus ventajas y desventajas. Posteriormente, se presenta en detalle un nuevo proceso propuesto para reducir el SO₂ de los gases de fundición a azufre elemental mediante el uso cíclico de BaS-BaSO₄, el cual tiene grandes ventajas sobre el proceso convencional de producción de ácido sulfúrico y los otros procesos alternativos disponibles.

Palabras clave: Contaminación atmosférica, limpieza de gases, desulfurización, anhídrido sulfuroso, azufre.

Conversion of SO₂ to elemental sulfur without generating pollutants using BaS-BaSO₄

Abstract

Beginning this paper, existing processes to abate SO₂ from the gases generated in the copper smelters are reviewed, discussing their advantages and disadvantages. Next, a proposed new process to reduce gas SO₂ from melting gases to elemental sulfur using BaSO₄-BaS in a cyclic way is presented in detail, which has great advantages over the conventional process of sulfuric acid production and over alternative processes available.

Keywords: Atmospheric pollution, gas cleaning, desulfurization, sulfur dioxide, sulfur.

Conversão de SO₂ em enxofre elemental, sem gerar poluentes usando BaS-BaSO₄

Resumo

Neste trabalho, primeiro são analisados os processos existentes para diminuir SO₂ dos gases gerados na fundição de cobre, discutindo suas vantagens e desvantagens. Em seguida, se apresenta em detalhe um novo processo proposto para reduzir o gás SO₂ dos gases de fundição a enxofre elemental através do uso cíclico de BaSO₄-BaS, que tem grandes vantagens sobre o processo convencional de produção de ácido sulfúrico e sobre outros processos alternativos disponíveis.

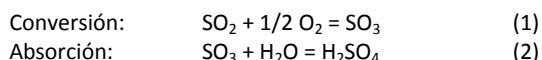
Palavras chave: Poluição atmosférica, limpeza de gases, desulfurização, anidrido sulfuroso, enxofre.

Introducción

Las fundiciones de metales no ferrosos y los procesos de gasificación de carbón producen corrientes gaseosas que contienen gas SO₂. La mayor parte de estas corrientes son tratadas en unidades de desulfuración antes de su descarte en la atmósfera. Si las corrientes gaseosas contienen concentraciones relativamente altas de SO₂, como las producidas en las fundiciones metalúrgicas, el proceso convencional utilizado para abatir el SO₂ de estos gases es la conversión a ácido sulfúrico. Así, por ejemplo en el caso de fundiciones de concentrados de cobre se producen casi 3 toneladas de ácido sulfúrico por cada tonelada de cobre producido (el valor exacto depende de la naturaleza del concentrado y el grado de captura del SO₂ de los gases). Así, en el año 2010 en Chile, se produjeron aproximadamente 4.92 millones de toneladas de ácido sulfúrico desde los gases de fundiciones de cobre [1].

Revisión breve de abatimiento de SO₂

El proceso de conversión de SO₂ gaseoso a ácido sulfúrico, que se utiliza industrialmente para el abatimiento y control de las emisiones de SO₂ en las fundiciones de cobre y otros metales no ferrosos, se realiza en dos etapas mediante la siguiente secuencia de reacciones [2]:



En la primera etapa ocurre la oxidación directa del SO₂ a SO₃ con oxígeno, haciendo pasar el gas sobre un lecho catalizador en un reactor (convertidor). En la segunda etapa se realiza la absorción de SO₃, reacción (2), por contacto en contracorriente del gas producido en la etapa 1 con ácido sulfúrico al 98-99% en una torre de absorción, donde el SO₃ reacciona con el agua libre para producir ácido sulfúrico. La eficiencia de abatimiento de SO₂ de las plantas de ácido de una etapa de absorción es de 96 a 98%, mientras que una planta con doble absorción se puede llegar a una eficiencia de 99% [3].

La producción de ácido sulfúrico desde gases de fundición es una tecnología bien establecida; pero, a pesar de su uso generalizado y su eficiencia para abatir el SO₂ de los gases, el proceso presenta algunas limitaciones, entre ellas:

- El proceso es apropiado para tratar corrientes gaseosas con 8 - 14% SO₂ por lo que corrientes más concentradas, como las generadas en procesos de fusión continua (i.e., fusión en horno flash), deben diluirse.
- Debido a sus características corrosivas, el transporte del ácido producido es caro y no puede almacenarse por períodos prolongados. Por lo tanto, las fundiciones deben vender inmediatamente el ácido que producen y por los costos de transporte la comercialización está fundamentalmente limitada al mercado interno.
- En Chile, aún cuando hay una buena demanda de ácido para aplicaciones hidrometalúrgicas (lixiviación de minerales oxidados y sulfuros secundarios de cobre), en general, el mercado del ácido es fluctuante y difícil de predecir.

- La relación fija que existe entre la producción de metal y producción de ácido crea problemas serios en periodos cuando la demanda interna de ácido y su precio son bajos. En esta situación las fundiciones están obligadas a limitar su producción metálica para disminuir también su producción de ácido o neutralizar y descartar el exceso de ácido que no pueden vender.

A la fecha, se ha desarrollado una variedad de procesos alternativos a la producción de ácido sulfúrico para abatir el SO₂ de corrientes gaseosas. Entre éstos, existen varios procesos que se han desarrollado para abatir SO₂ desde corrientes gaseosas diluidas en SO₂, como las producidas en las plantas de generación eléctrica con carbón (0.05 a 0.2 % de SO₂). Los procesos más comunes consisten en un lavado (scrubbing) del gas utilizando pulpas de óxido de calcio o diferentes mezclas de CaO/CaCO₃ para atrapar el SO₂ produciendo lodos de sulfito/sulfato de calcio para descarte [4-8]. Estos procesos no son apropiados para efluentes gaseosos con concentraciones elevadas de SO₂, porque producirían cantidades muy grandes de sulfato de calcio, el cual es un producto impuro y de alto volumen específico, cuyo descarte generaría problemas de contaminación. Por lo tanto, éstos procesos no se discutirán en mayor detalle. Tampoco se consideran en esta revisión los procesos que producen SO₂ líquido desde corrientes gaseosas con SO₂ debido a que este producto es más tóxico y peligroso que el ácido sulfúrico y tiene un mercado mucho más restringido [3].

La producción de azufre elemental a partir de gases concentrados en SO₂ es más conveniente que la producción de ácido sulfúrico desde el punto de vista de almacenamiento y transporte, por lo que permitiría flexibilizar la operación de las fundiciones de metales no férreos. Sin embargo la reducción eficiente de SO₂ a azufre elemental no es un problema sencillo. A través de los años, se han desarrollado varios procesos para producir azufre elemental desde gases de fundición. Ellos se pueden dividir en procesos de alta temperatura y baja temperatura. Los procesos a alta temperatura incluyen principalmente la reducción directa del SO₂ a azufre elemental utilizando diferentes gases reductores. Pero, cualquiera sea el agente reductor utilizado (C, CO, H₂, CH₄, etc), la reducción de SO₂ a azufre está acompañada siempre por reacciones secundarias que producen gases que contienen todos o algunos de los siguientes gases: SO₂, COS y H₂S, S₂, CO₂ y H₂O(g), CO, H₂ y CS₂, los que aumentan la complejidad de los procesos. Además, debido a la baja conversión alcanzada, la mayoría de estos procesos utilizan el proceso Claus modificado (o convencional) en su etapa final para producir gases con concentraciones de compuestos de azufre suficientemente bajas para su descarga a la atmósfera.

Entre los procesos de alta temperatura, podemos mencionar el proceso de American Smelting and Refining Company (ASARCO) [9], desarrollado para tratar gases de tostación o conversión utilizando gas natural como reductor. En el reactor principal se mezclan los gases precalentados y metano frío. El proceso Allied Chemical [10] al igual que el ASARCO usa gas natural como agente reductor. La principal característica es que se agrega un poco de azufre al reactor, lo cual reduce la temperatura de iniciación de la reducción de SO₂ y controla el alza de temperatura y la velocidad de reacción. Cerca de la mitad del SO₂

se reduce directamente a azufre y es removido por condensación. El resto se reduce principalmente a H₂S y es removido en una planta Claus. Entre otros procesos estudiados, el proceso Boliden [11] de reducción de SO₂ de gases de tostación operó por varios años en Suecia. Podemos también citar el proceso Lurgi [9] el cual usa coque caliente para la reducción de SO₂. A continuación el gas se trata en un reactor Claus. El proceso Eisenlohr [12] en cambio usa hidrógeno para reducir el SO₂ en un lecho de óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de molibdeno u óxido de tungsteno para catalizar la reacción. Finalmente, el proceso RSR (Rameshni SO₂ Reduction) [13], desarrollado recientemente (Worley Parson), está basado en dos etapas. En la primera etapa se hace reaccionar gas natural con azufre elemental reciclado para producir CS₂. En la segunda etapa se realiza la hidrólisis catalítica del CS₂ a H₂S, y finalmente la reacción de H₂S y SO₂ para producir azufre elemental en una unidad Claus convencional.

Debido a que las reacciones de reducción de SO₂ a temperaturas moderadas son lentas, se han realizado numerosas investigaciones en los últimos años dirigidas a desarrollar un catalizador selectivo que permita la reducción directa de SO₂ a azufre elemental a menor temperatura que los procesos descritos anteriormente y en un reactor de una sola etapa, evitando la necesidad de una etapa final Claus. [14-18]. Sin embargo, a pesar del progreso alcanzado en el desarrollo de nuevos y más eficientes catalizadores, ningún proceso de etapa simple se ha utilizado comercialmente debido principalmente al efecto tóxico que tienen los componentes del gas de chimenea (H₂O, H₂S, O₂) en el catalizador.

Por otra parte, los procesos de reducción a baja temperatura se basan en la absorción del SO₂ gaseoso en una solución acuosa apropiada. Por lo general, estos procesos incluyen numerosas etapas y el equipamiento es complejo. Además, debido a que los reactivos que absorben el SO₂ están diluidos en una solución acuosa, son procesos de baja intensidad, es decir, requieren reactores de gran volumen. Entre ellos se pueden mencionar procesos de absorción de SO₂ en soluciones de amoníaco [12], citratos [19], sulfuro de sodio [20], sulfuro de sodio o potasio [21], cloruro de bario o calcio [22] sulfuro alcalino [23] sulfuro de bario [24], etc.

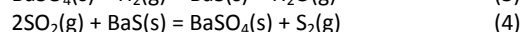
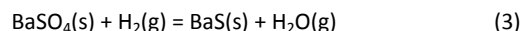
De la revisión de estos procesos queda claro que en la actualidad no hay un proceso establecido industrialmente para producir azufre elemental desde corrientes gaseosas concentradas en SO₂ como las generadas en procesos de fusión/conversión de concentrados de cobre u otros metales no ferrosos. Muchos de los procesos propuestos hasta ahora han sido desarrollados a nivel de laboratorio solamente y debido a que son complejos y de muy alto costo no han avanzado a mayor escala. Otros procesos han tenido algunos intentos de aplicación comercial, pero han sido finalmente desechados.

Nuevo proceso para la conversión de SO₂ a azufre elemental

A continuación, se presenta un nuevo proceso para abatir el SO₂ de los gases de fundición y producir azufre elemental basado en la reducción directa del SO₂ con un sulfuro metálico. El uso de sulfuros (como CaS y BaS) para producir azufre elemental desde gases de fundición que contienen SO₂, fue propuesto

inicialmente por Sohn y Kim [25-28] y fue estudiado posteriormente por Sohn, Savic, Padilla y Han [29-31]. A continuación se presenta en detalle el proceso basado en la absorción de SO₂ con BaS, el cual tiene grandes ventajas sobre los procesos existentes para reducir SO₂ a azufre elemental.

Sohn, Savic, Padilla y Han [29-31], estudiaron la reducción directa del SO₂ gaseoso a azufre elemental con BaS a temperaturas moderadas. Estos investigadores, propusieron un proceso cíclico que incluye una etapa de reducción de SO₂ con BaS y una etapa de reducción de sulfato de bario (BaSO₄) con H₂(g), para regenerar el sulfuro de bario usado en la etapa previa. La secuencia de reacciones es como sigue:



Según este esquema de reacciones, en este proceso cíclico, la generación de contaminantes sólidos es mínima. Estas reacciones de reducción (3) y (4) se estudiaron experimentalmente a varias temperaturas y presiones parciales de SO₂ por termogravimetría. Los resultados se resumen a continuación.

Reducción del sulfato de bario con H₂

La relación de conversión-tiempo para la reducción de sulfato de bario con hidrógeno se muestra en la figura 1, para varias temperaturas bajo una presión parcial de hidrógeno de 86.1 kPa (0.86 atm). A 1,000 °C, la reducción se completó en 30 min. La cual es una reacción más rápida que la reducción de sulfato de calcio [31]. Por otro lado, se determinó también que la velocidad de reducción de sulfato de bario a bajas temperaturas aumenta en presencia de catalizadores.

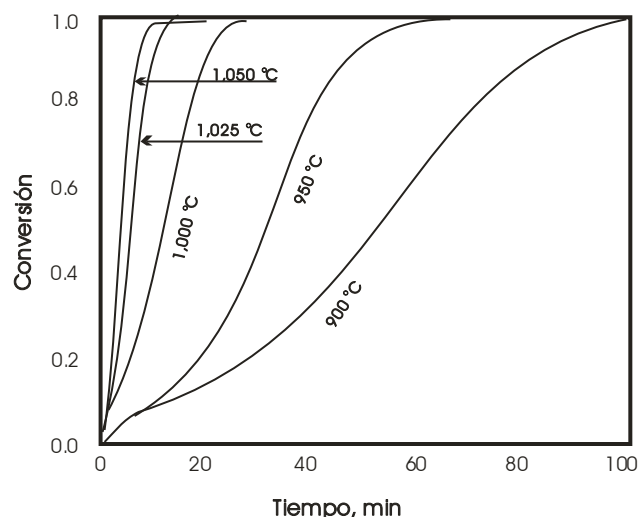


Figura 1. Efecto de la temperatura de reacción en la velocidad de reducción de BaSO₄ con H₂. Presión parcial de hidrógeno de 86.1 kPa, flujo de gas de 1l/min, y polvo de BaSO₄ no catalizado.

Así la reducción de sulfato de bario impregnado con níquel fue más rápida; por ejemplo a 900 °C, la conversión completa se alcanzó en menos de 15 min. En cambio, en la reducción sin

catalizador el tiempo necesario a la misma temperatura para alcanzar igual conversión fue de 100 min. La figura 2, ilustra este aumento en la velocidad de reducción usando Ni como catalizador.

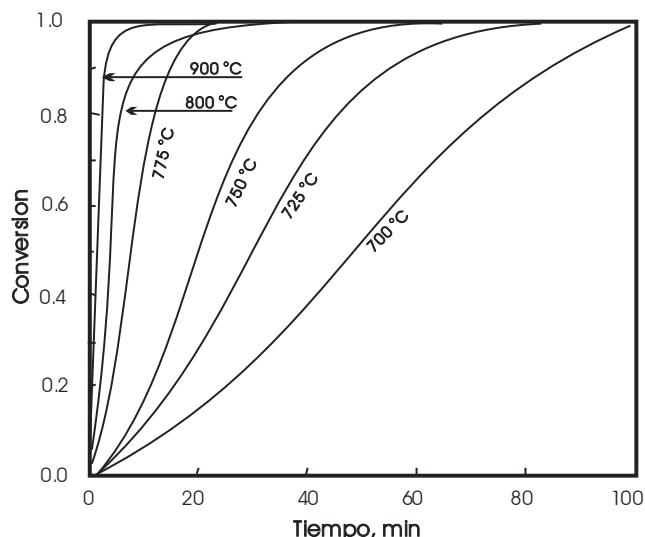


Figura 2. Efecto de la temperatura de reacción en la velocidad de reducción de sulfato de bario catalizado. Presión parcial de H_2 de 86.1 kPa y flujo de 1 l/min.

Se determinó también que la influencia de la concentración de oxígeno en la fase gas en la reducción de sulfato de bario era muy pequeña. Por lo tanto, los datos se obtuvieron usando hidrógeno puro.

Se efectuó un análisis completo de la cinética de reducción de sulfato de bario con hidrógeno usando el modelo cinético de Prout-Tompkin, que en este caso resulta en la siguiente expresión de conversión- tiempo:

$$-\ln\left(\frac{1-X}{X}\right) = k_{\text{app}}(t - t_{X=0.5}) \quad (5)$$

Donde X es la fracción de conversión de sulfuro de bario, k_{app} es la constante cinética aparente y t el tiempo de reducción. Las figuras 3 y 4, muestran que este modelo describe bien la reducción de sulfato de bario catalizado y no-catalizado con hidrógeno.

Reducción de SO_2 con sulfuro de bario en polvo

La reacción de reducción de SO_2 se estudió usando sulfuro de bario preparado por reducción de sulfato de bario sin y con impregnación de níquel como catalizador. La relación de conversión-tiempo para la reducción de SO_2 a varias temperaturas y usando una presión parcial de SO_2 de 25.8 kPa, se muestra en la figura 5. Se determinó que a 1,000 °C, la conversión del sulfuro de bario en polvo fue cerca de 50% en alrededor de 15 min, en un flujo de SO_2 de 1 l/min.

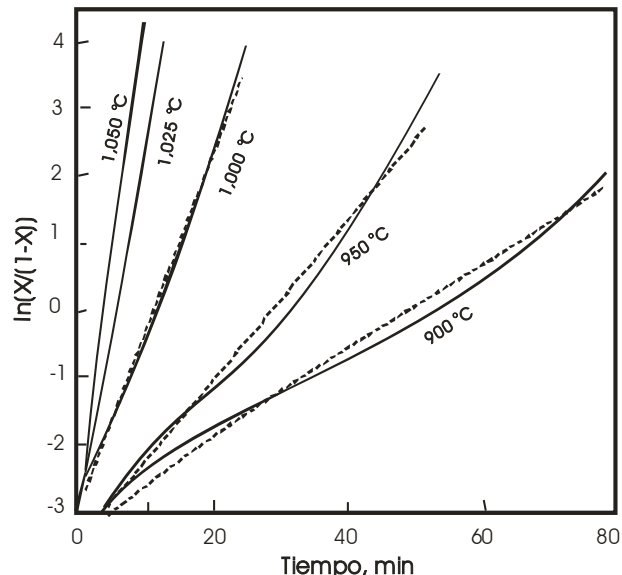


Figura 3. Curvas de conversión-tiempo calculados de la figura 1 usando el modelo cinético Prout-Tompkin.

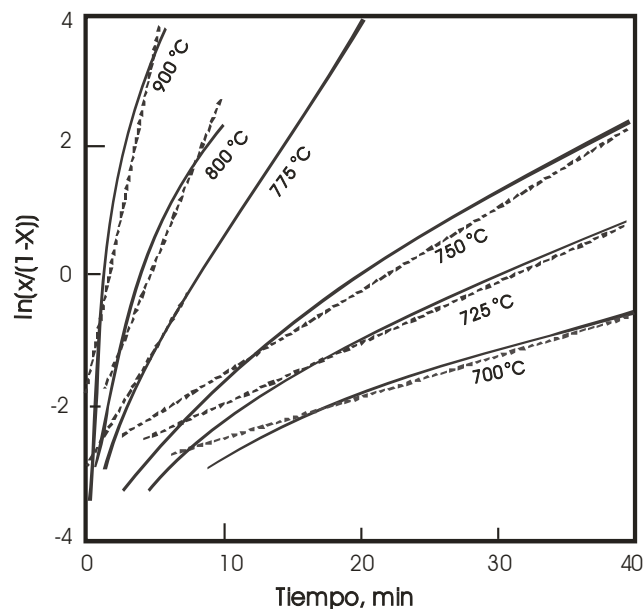


Figura 4. Curvas de conversión-tiempo calculados de la figura 2, usando el modelo cinético Prout-Tompkin.

El efecto de la presión parcial de SO_2 se muestra en la figura 6, la cual indica que el efecto es muy pequeño. En este punto cabe hacer notar que en la reducción de SO_2 con CaS [Sohn y Kim 2002c], la reacción es de primer orden con respecto a la presión de SO_2 . También debe notarse que la reducción de SO_2 se presenta en términos de conversión de BaS bajo un flujo constante de SO_2 . La velocidad de reacción de una cantidad dada de SO_2 gas depende de la cantidad relativa de sólido con la que se contacta y la conversión es más rápida mientras más grande es la cantidad de BaS .

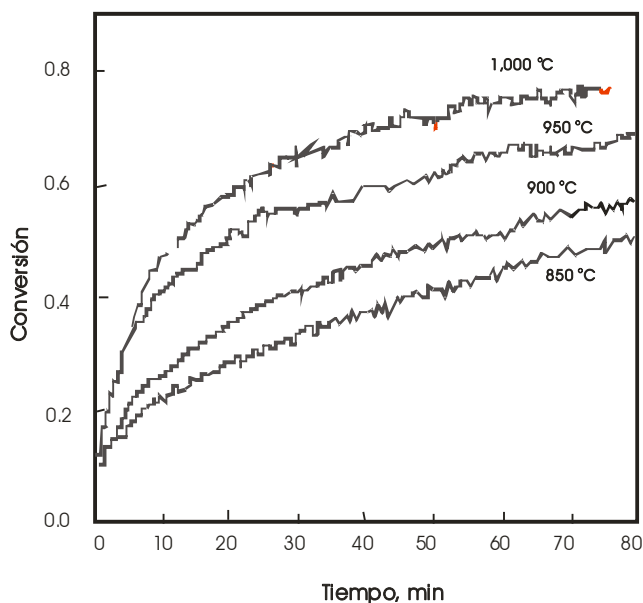


Figura 5. Efecto de temperatura en la velocidad de reducción de SO₂ con BaS, presión parcial de SO₂ de 25.8 kPa y flujo de 1 l/min.

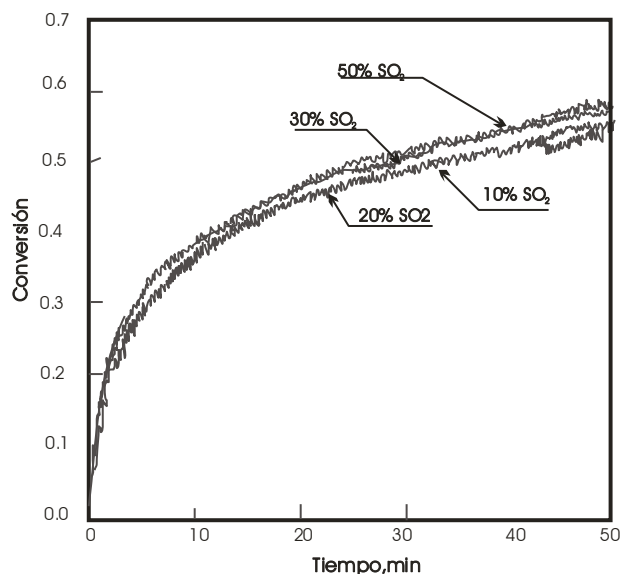


Figura 6. Efecto de la presión parcial de SO₂ en la velocidad de reacción a 1,000 °C y flujo de gas de 1 l/min.

La cinética de la reacción de reducción de SO₂ fue analizada en el rango de temperaturas de 850 a 1,000 °C, usando el modelo cinético de obstrucción de poros dada por la siguiente expresión:

$$\exp\left(\frac{X_{\text{BaS}}}{\lambda}\right) = 1 + \frac{k_{\text{app}} t}{\lambda} \quad (6)$$

Donde X_{BaS} es la fracción de conversión de sulfuro de bario, k_{app} es la constante cinética y λ es la constante de obstrucción de poros, la cual depende de la estructura de poros y no depende de la presión parcial del gas SO₂. Usando el valor calculado de los

datos de 0.15 para λ , se muestra en la figura 7, que este modelo representa bien la reducción de SO₂ con BaS. Por lo tanto, la cantidad de reacción y conversión de SO₂ se puede calcular fácilmente de esta expresión cinética completa.

Reducción de BaSO₄ con CH₄

En este proceso de abatimiento de SO₂ con BaS para producir azufre elemental, el autor recientemente propuso una alternativa de reducción de sulfato de bario con CH₄ [32]. Esta alternativa es económicamente más viable que el uso de H₂, especialmente en países que tienen producción de gas natural. Además, el proceso global de reducción usando gas natural es menos contaminante que el uso de carbón o monóxido de carbono.

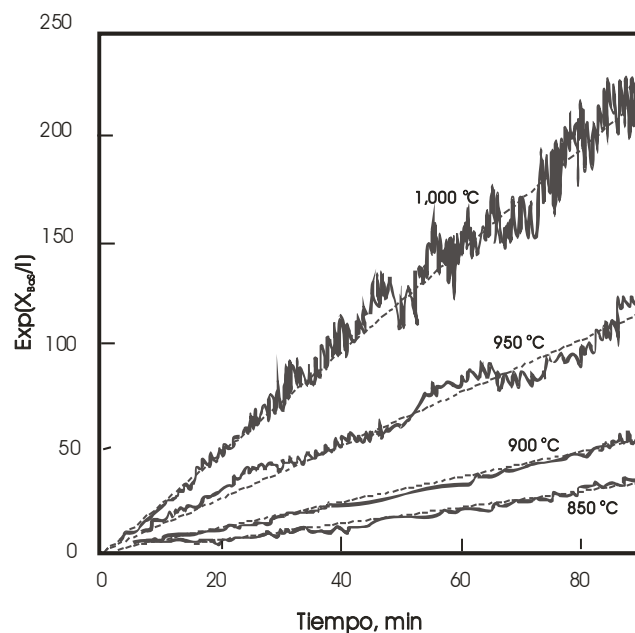
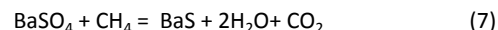


Figura 7. Modelo de obstrucción de poros calculado para la reducción de SO₂ con BaS.

La reducción de sulfato de bario con metano se ha estudiado experimentalmente debido a que es un paso importante en la producción de sales de bario desde baritina (BaSO₄ mineral). La reacción de reducción en este caso es:



Alizadeh et al. [33,34], estudiaron la cinética de la reacción (10) por termogravimetría, a temperaturas en el rango de 900 a 975 °C y usando una mezcla CH₄/He, con fracción molar de metano de 0.4. Estos investigadores usaron pellets (aglomerados) de sulfato de bario puro y sulfato de bario con adiciones de 1 a 2% de ZnO como catalizador y obtuvieron 50% de reducción del BaSO₄ en 20 minutos a 975 °C, para pellets con 2% de ZnO.

El proceso de conversión de SO₂ a azufre elemental utilizando sulfuro de bario como reductor de SO₂ y CH₄ como reductor de sulfato de bario se esquematiza en la figura 8, donde se muestran las dos etapas involucradas en este proceso

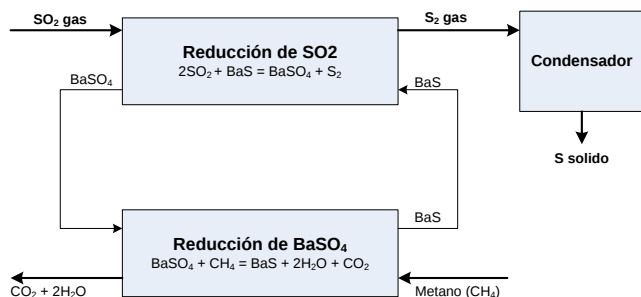
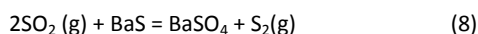


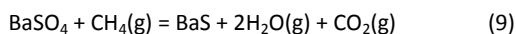
Figura 8. Diagrama de flujos esquemático de abatimiento de SO₂ con producción de azufre elemental usando metano.

Etap 1. Reducción de SO₂ con sulfuro de bario para producir azufre elemental y sulfato de bario:



El azufre producido en esta etapa se separa por condensación al estado sólido y subsecuentemente va a comercialización o almacenamiento.

Etap 2. Regeneración del sulfuro de bario por reducción con metano:



Como conclusión de esta revisión, se puede indicar que este proceso tiene grandes ventajas sobre los procesos existentes para reducir SO₂ a azufre elemental.

- El producto gaseoso de la reacción (8) es esencialmente azufre puro que se puede separar por condensación.
- No hay producción de otros compuestos gaseosos que contaminen la corriente gaseosa. Por lo tanto, el proceso eventualmente podría usarse como una etapa previa a la planta de ácido evitando la dilución de los gases concentrados en SO₂ en las actuales fundiciones de cobre.
- El sulfuro y el sulfato son reciclados continuamente, de modo que el proceso en principio no produce residuos sólidos para descarte.
- El proceso es simple, con sólo dos etapas y permite tratar gases diluidos o concentrados en SO₂.

Referencias

- COCHILCO. *El mercado del ácido sulfúrico proyectado al año 2020*. Informe actualizado a Junio de 2011.
- SCHLESINGER, M. et al. *Extractive Metallurgy of Copper*. 5th Ed., Elsevier, 2011.
- OZBERK E.; DAVENPORT; W. G.; MINTO R. "The problem of sulfur dioxide emissions from Canadian copper and nickel smelters". En: SOHN H.Y., GEORGE D.B.; ZUNKEL A. D. *Advances in Sulfide Smelting*. vol. 2. US, Warrendale, PA: Eds. The Metallurgical Society of AIME, 1983, 935-960.
- HORISHO; NAKAWAGA, S.; AOKI, K.; NARITA, M. *Recovery of sulfur dioxide from waste gas*. Japan Patent N° 47036633, Sept. 14, 1972.
- HORLACHER, W. R., et al. "Four SO₂ removal systems". *Chem. Engng. Prog.* 68(8), 43-50, 1972.
- KOHNO, H. y SUGAWARA, Y. "SO₂ pollution control with lime-gypsum process at Onahama smelter". En: CHATWIN, T. D. y KIKUMOTO, N. *Sulfur Dioxide Control in Pyrometallurgy*. Eds., AIME, 1981,103-113.
- SLACK, A. V. "Applications of gas desulfurization in the nonferrous metal industry". En: CHATWIN, T. D. y KIKUMOTO, N. *Sulfur Dioxide Control in Pyrometallurgy*. AIME, 1981, 91-101.
- RAO, Y. K. "Modelling of sulfur-capture from lean off-gases at high temperatures". En: SANCHEZ M. A.; VERGARA, F. y CASTRO, S. H. *Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology*. Chile: Universidad de Concepción, 1998, 625-636.
- SANDER, U. H. F. et al. *Sulphur, Sulphur Dioxide and Sulphuric Acid*. The British Sulphur Corporation Ltd., 1984, 90-95.
- DALEY, W. D., *Sulfur dioxide reduction*. U.S. Patent 4,039,650, Allied Chemical Corp., August 2, 1977.
- KATZ, M. y COLE, R. J. "Recovery of sulfur compounds from atmospheric contaminants", *Ind. Eng. Chem*, 42, 2258-2269., 1950.
- NELSON, S. G. "Elemental sulfur production from SO₂- rich gases", En: PAREKH, B. K.; GROppo, J. G. *Processing and Utilization of High-Sulfur Coals V*. New York: Eds, Elsevier, 1993, 543-553.
- RAMESHNI, M., SANTO, S. "Production of elemental sulfur from SO₂". En: *Proceedings of Copper 2010*, vol. 1.GDBM: Clausthal-Zellerfeld, 2010, 477-496.
- PAIK, S. C.; CHUNG, J. S. "Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over Co-Mo/Al₂O₃". *Applied Catalysis: Environmental*. 5, 233-243, 1995.
- HAN, G.B. et al. "Direct reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur with hydrogen over Sn-Zr-based catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 4658-4664, 2008.
- HAN, G.B. et al. "Catalytic reduction of sulfur dioxide with carbon monoxide over tin dioxide for direct sulfur recovery process". *Chemosphere*. 72, 1744-1750, 2008.
- DENG, G. et al. "Reduction of SO₂ to elemental sulfur over rare earth-iron catalyst". *Journal of Rare Earth* 27(5), 744-748, 2009.
- JIN, Y. et al. *Sulfide catalysts for reducing SO₂ to elemental sulfur*. U.S. Patent 6,297,189, Oct. 2, 2001.
- KOROSY, L. et al. "Sulfur dioxide absorption and conversion to sulfur by the citrate process". En: PFEIFFER, J. B. *Sulfur Removal and Recovery from Industrial Processes*. American Chemical Society, 1975, 192-211.
- JIA, C. Q.; LU, W. K. "Simultaneous sulfur dioxide absorption and hydrogen sulfide generation in aqueous solution of sodium sulfate", *Environ. Sci. Technol.*, 30(2), 377-384, 1996.

21. TALONEN, T. T. et. al. *Method for removing sulphur in elemental form from gases containing sulphur dioxide, or sulphur dioxide and hydrogen sulfide*. U.S. Patent 4937057, June 26, 1990.
22. CHING-LUNG, Lo. *Cyclic process for the removal of sulfur dioxide and the recovery of sulfur from gases*. U.S. Patent 5066470, Nov. 19, 1991.
23. NADKARNI, R. M. *Process and Apparatus for removing sulfur from stack gases in the form of elemental sulfur*. U.S. patent 4078048.
24. OLPER, M. et al. *Process for removing SO_2 from gases which contain it, with direct production of elemental sulfur*. US patent 5618507, April 8, 1997.
25. SOHN, H. Y.; KIM, B. S. "A Novel cyclic reaction system involving CaS and CaSO_4 for converting sulfur dioxide to elemental sulfur without generating secondary pollutants. 1. Determination of process feasibility". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3081- 3086, 2002.
26. SOHN, H. Y.; KIM, B. S. "A Novel cyclic reaction system involving CaS and CaSO_4 for converting sulfur dioxide to elemental sulfur without generating secondary pollutants. 2. Kinetics of the reduction of sulfur dioxide by calcium sulfide powder". *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 3087- 3091, 2002.
27. SOHN, H. Y.; KIM, B. S. "A Novel cyclic process using CaSO_4/CaS pellets for converting sulfur dioxide to elemental sulfur without generating secondary pollutants. Part I. Feasibility and kinetics of the reduction of sulfur dioxide with calcium sulfide pellets". *Metall. Mater. Trans.B*, 33, 711-716, 2002.
28. SOHN, H. Y.; KIM, B. S. "A novel cyclic process using CaSO_4/CaS pellets for converting sulfur dioxide to elemental sulfur without generating secondary pollutants. Part II. Hydrogen reduction of calcium-sulfate pellets to calcium sulfide". *Metall. Mater. Trans.B*, 33, 717-721, 2002.
29. SOHN, Y. H., "Thermodynamics of a new cyclic reaction system involving BaS and BaSO_4 for converting sulfur dioxide to elemental sulfur". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 5946-5948, 2003.
30. SOHN, H. Y.; SAVIC; PADILLA; HAN. "A novel reaction system involving BaS and BaSO_4 for converting SO_2 to elemental sulfur without generating pollutants: Part I. Feasibility and kinetics of SO_2 reduction with BaS ". *Chem. Eng. Sci.* 61, 5088, 5093, 2006.
31. SOHN, H. Y.; SAVIC; PADILLA; HAN. "A novel reaction system involving BaS and BaSO_4 for converting SO_2 to elemental sulfur without generating pollutants: Part II Kinetics of the hydrogen reduction of BaSO_4 to BaS ". *Chem. Eng. Sci.* 61, 5082-5087, 2006.
32. PADILLA, Rafael. *Nuevo proceso de abatimiento de SO_2 desde gases de fundiciones de cobre con producción de azufre elemental*. Proyecto presentado al XIX Concurso de Proyectos de Investigación y Desarrollo, FONDEF, 2012.
33. ALIZADEH, R.; JAMSHIDI, E.; EBRAHIM, H. A. "Catalytic effect of zinc oxide on the reduction of barium sulfate by methane". *Thermochimica Acta*, 460, 44-49, 2007.
34. JAMSHIDI, E.; EBRAHIM, H. A. "A new clean process for barium carbonate preparation by barite reduction with methane", *Chem. Eng. Proc.*, 47, 1567-1577, 2008.