

Получение водорода и серы термическим разложением сероводорода

Пономарева М.А., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А.

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 119991, Москва, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7509-000X>, E-mail: mariaponomariova@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9609-1055>, E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

E-mail: jas1933@yandex.ru

Резюме: Сероводород – токсичный газ, встречающийся в природе и в технологических газах НПЗ. Сегодня большая часть сероводорода утилизируется в процессе Клауса, однако при этом водород из сероводорода превращается в воду, тогда как получение двух ценных продуктов – водорода и серы было бы более интересно. В статье описаны термодинамические особенности термического разложения сероводорода на водород и серу.

Ключевые слова: производство водорода, разложение сероводорода, диссоциация сероводорода, утилизация сульфида водорода.

Для цитирования: Пономарева М.А., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А. Получение водорода и серы термическим разложением сероводорода // НефтеГазоХимия. 2022. № 1-2. С. 42–45.

DOI:10.24412/2310-8266-2022-1-2-42-45

PRODUCTION OF HYDROGEN AND SULFUR BY THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN SULFIDE

Maria A. Ponomareva, Michael KH. Sosna, Yuriy A. Sokolinskiy

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 119991, Moscow, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7509-000X>, E-mail: mariaponomariova@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9609-1055>, E-mail: dr.michael.sosna@gmail.com

E-mail: jas1933@yandex.ru

Abstract: Hydrogen sulfide is a toxic gas naturally occurring and by-product of oil and gas refining processes. Nowadays mostly utilized by Claus industrial process, however the hydrogen from hydrogen sulfide converts into water, but production of two valuable commodities such as hydrogen and elementary sulfur instead would be more interesting. The article describes thermodynamic characteristics of the hydrogen sulfide thermal decomposition into hydrogen and sulfur.

Keywords: hydrogen production, hydrogen sulfide decomposition, hydrogen sulfide dissociation, hydrogen sulfide utilization.

For citation: Ponomareva M.A., Sosna M.KH., Sokolinsky YU.A. PRODUCTION OF HYDROGEN AND SULFUR BY THERMAL DECOMPOSITION OF HYDROGEN SULFIDE. Oil & Gas Chemistry. 2022, no. 1-2, pp. 42–45.

DOI:10.24412/2310-8266-2022-1-2-42-45

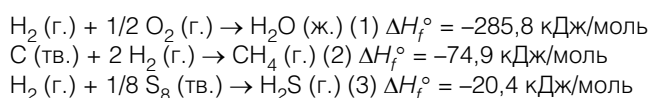
Проблема утилизации сероводорода из-за его токсичности и экологических требований по охране атмосферного воздуха является актуальной для нефтяной и газовой промышленности. Многие месторождения содержат сероводород в значительном количестве, также его получают на НПЗ в процессах очистки от сернистых соединений, гидрокрекинга. Традиционно сероводород утилизируют в процессе Клауса, превращая в элементарную серу, но при этом такой ценный и востребованный компонент, как водород, просто превращается в воду. С позиции более устойчивого развития экономики и с точки зрения развития водородной энергетики было бы более привлекательно получать два ценных компонента – водород и элементарную серу одновременно. Полученный таким образом водород

имел бы преимущество в сравнении с актуальными промышленными методами (конверсия метана с водяным паром, газификация угля, риформинг и крекинг углеводородов и т.д.) ввиду отсутствия углеродного следа. В связи с этим изучение механизма, а также поиск наиболее подходящих и наименее затратных условий протекания процесса диссоциации сероводорода представляет большой интерес.

Лабораторные исследования, описанные в научной литературе, показывают, что водород может быть получен из H_2S различными методами. Среди них простое нагревание, облучение микроволновым излучением, электролиз жидкого сероводорода, фотолиз, окислительно-восстановительные циклы, реакции в высокотемпературной и низкотемпературной плазме и др. [1]

Анализ представленных в литературе процессов разложения H_2S с целью получения водорода и серы показал, что большинство исследований находится на ранних лабораторных стадиях, и они пока что далеки от промышленной реализации. Активные фундаментальные и прикладные исследования все еще необходимы для повышения уровня готовности этой технологии и поиска оптимальных условий. Для того чтобы рассмотреть процесс термического разложения сероводорода более подробно, выясним, какие термодинамические условия его определяют.

С молекулярной точки зрения превращение H_2S в серу и водород протекает нелегко. Энтальпия разложения сероводорода меньше, чем для разложения воды и метана, который используется для промышленного получения водорода [2].



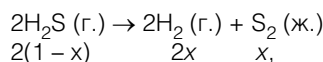
Несмотря на низкую энергию связи в молекуле H_2S в сравнении с молекулой H_2O , реакция очень сильно эндотермична и конверсия очень мала при низких температурах [3].

В газообразном виде сера представляет собой находящиеся в равновесии формы S_8 , S_6 , S_4 , S_2 , также отмечают

присутствие S, S₃ и S₈. С повышением температуры в молекуле серы число атомов идет на уменьшение, и в температурном интервале 800–1400 °С пары состоят в основном из S₂, а при 1600 °С все пары одноатомны [4]. С учетом этого мы приняли допущение, что имеем дело главным образом с двухатомной молекулой серы, образующейся в процессе. Используя справочные значения теплоемкости при различных температурах, мы вычислили зависимость константы равновесия реакции разложения сероводорода от температуры [2]. Для вычислений была написана программа на Pascal ABC, определяющая тепловой эффект и значение константы равновесия при заданных условиях. Полученная зависимость приведена на рис. 1.

По расчетным данным видно, что протеканию реакции способствуют очень высокие температуры. Исходя из константы равновесия при заданной температуре можно рассчитать равновесный состав газовой смеси.

Для теоретических расчетов параметров этого процесса можно выделить две температурные зоны. В первом случае при интервале температур от 113 °С до 444,6 °С сера находится в жидкой фазе:



где x – количество образовавшейся серы.

$N_{\text{H}_2\text{S}}, N_{\text{H}_2}, N_{\text{S}_2}$ – мольные доли компонентов в реакционной смеси

$$N_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{2(1-x)}{(2+x)};$$

$$N_{\text{H}_2} = \frac{2x}{(2+x)};$$

$$N_{\text{S}_2} = \frac{x}{(2+x)}.$$

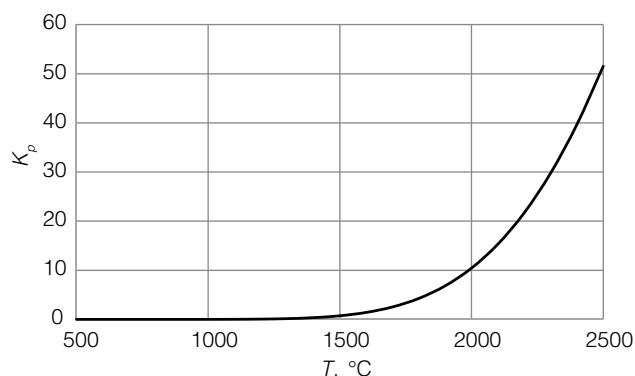
Константа равновесия реакции разложения выражается следующим образом и не зависит от давления:

$$Kp = \frac{P \cdot \text{H}_2}{(P \cdot \text{H}_2\text{S})^2} = \frac{N_{\text{H}_2}}{(N_{\text{H}_2\text{S}})^2} = \frac{x^2}{(1-x)^2}.$$

Во второй зоне температур свыше 444,6 °С, сера находится в газообразном виде. И тогда константа равновесия диссоциации сероводорода имеет следующий вид:

Рис. 1

Зависимость константы равновесия реакции термической диссоциации сероводорода



$$Kp = \frac{P \cdot \text{H}_2 \times P \cdot \text{S}_2}{(P \cdot \text{H}_2\text{S})^2} = \frac{N_{\text{H}_2} \times N_{\text{S}_2}}{(N_{\text{H}_2\text{S}})^2} \times P = \frac{x^3 \times P}{(x+2) \times (1-x)^2}. \quad (1)$$

Используя расчетные значения константы равновесия при заданной температуре и давлении, можно рассчитать равновесный состав смеси. Для этого ведем параметр

$$A = \frac{Kp}{P}.$$

Отметим, что давление здесь выражается в физических атмосферах (атм). Напомним, что 1 атм = 760 мм Hg и 1 атм = 1,013 бар.

Знаменатель запишем в более удобном виде:

$$(1-x)^2(2+x) = x^3 - 3x + 2.$$

Уравнение (1) приобретет вид

$$\frac{x^3}{x^3 - 3x + 2} = A.$$

С учетом того что $x \neq 1$ и $x \neq 2$ (что не может быть по «физическому» смыслу), преобразуем уравнение:

$$x^3(A-1) - 3Ax + 2A = 0$$

Разделим на $(A-1)$

$$x^3 - \frac{3Ax}{A-1} + \frac{2A}{A-1} = 0.$$

Введем замену. Пусть:

$$B = \frac{A}{A-1}.$$

Получаем кубическое уравнение (2):

$$x^3 - 3Bx + 2B = 0 \quad (2)$$

и притом канонического вида:

$$x^3 + px + q = 0. \quad (3)$$

Такого типа кубическое уравнение может быть решено с помощью формулы Кардано:

$$Q = (q/2)^2 + (p/3)^3,$$

где p и q соответственно:

$$p = -3B = -3 \frac{A}{A-1} = -3 \frac{\frac{Kp}{P}}{\frac{Kp}{P} - 1} = -3 \frac{Kp}{Kp - P};$$

$$q = 2B = 2 \frac{A}{A-1} = 2 \frac{\frac{Kp}{P}}{\frac{Kp}{P} - 1} = 2 \frac{Kp}{Kp - P}.$$

По формуле Кардано корни кубического уравнения в каноническом виде равны

$$x_1 = \alpha + \beta;$$

$$x_{2,3} = -\frac{\alpha + \beta}{2} \pm i \frac{\alpha + \beta}{2} \sqrt{3},$$

где

$$\alpha = \sqrt[3]{\left(-\frac{q}{2} + \sqrt{Q}\right)};$$

$$\beta = \sqrt[3]{\left(-\frac{q}{2} - \sqrt{Q}\right)}.$$

А также обязательно должно выполняться условие

$$\alpha\beta = -\frac{p}{3}.$$

С помощью вышеуказанных формул, подставляя ранее вычисленные значения константы равновесия в зависимости от температуры и используя Microsoft Excel были получены значения величины Q , радикалов α , β , и соответственно вычислены корни исходного кубического уравнения x_1 , x_2 , x_3 при заданном давлении $P = 3$ атм и $P = 5$ атм. Далее мы можем опять выделить две области. В первом случае, когда величина $Q > 0$ (то есть $Kp/P > 1$), что имеет место при низких температурах и/или высоких давлениях, уравнение имеет один действительный корень и два сопряженных комплексных корня. И решению нашей задачи соответствуют действительные значения корня x_1 . Но степень диссоциации сероводорода тут низкая. Более интересной является вторая область, где величина $Q < 0$, что становится возможным при достаточно высокой температуре и/или низком давлении. В данной области имеет место так называемый неприводимый случай кубического уравнения, поскольку вещественный корень вычисляется с помощью комплексных чисел α и β . В этой области также получаются три корня, но физическому или химическому смыслу мольной доли образовавшейся серы в реакции разложения сероводорода соответствуют значения корня x_3 , лежащие в интервале от 0 до 1.

Таким образом, мы можем получить следующий состав равновесной смеси в зависимости от температуры (рис 2, 3).

Итак, термодинамические расчеты равновесия при давлении 3 атм. показывают конверсию сероводорода лишь 20% при 1000 °С, а для конверсии более 50% сероводорода необходимы температуры свыше 1350–1400 °С. Полученные данные близки к опубликованным экспериментальным данным [5, 6]. Повышение давления не способствует повышению выхода водорода. Как видно, условия, при которых равновесие смещается в сторону образования водорода и серы, довольно жесткие по температуре и энергозатратные. При 800 °С конверсия составляет менее 10%, а при более высоких температурах снижается эффектив-

ность использования катализатора из-за конкурирующих термических реакций. Регулирование температуры имеет прямое влияние на природу получаемой многоатомной формы серы (включая сульфаны): в основном двухатомная сера (91%) выше 750 °С [3, 7, 8]. С другой стороны, высокая конверсия может быть при пониженном давлении сероводорода [9], но пониженное давление нежелательно для промышленной реализации процесса. Кроме того, довольно большой проблемой является разделение смеси продуктов при столь высоких температурах, которые благоприятны с точки зрения термодинамики. При определенных условиях смесь водорода и H_2S можно разделить с помощью различных мембран [10, 11], но большинство из них малоэффективны при температурах свыше 1000 °С и еще меньше мембран могут выдерживать такие температуры в присутствии сероводорода [12, 13]. Также, для смещения равновесия в сторону разложения серу нужно охладить как минимум до 472 °С, для этого нужно использовать быстрое охлаждение. Литературные данные показывают, что скорость охлаждения напрямую влияет на состав смеси и если смесь охлаждать достаточно быстро, то это позволит сохранить большую часть водорода, предотвратив обратную реакцию, однако и такие высокие скорости охлаждения будет сложно реализовать в промышленных масштабах [14].

Также в литературе предлагаются гипотезы, что плазма может катализировать процесс диссоциации сероводорода при низких температурах (до 1000 K) по аналогии с механизмом Винчестера в реакции кластеризации силанов диссоциация сероводорода в плазме в отличие от пиролиза может идти через образование сульфанов (полисульфидов водорода) [14]:

Возможно проведение диссоциации сероводорода в плазме с применением охлаждения, полученной смеси и подбором подходящих мембран для выделения водорода может улучшить показатели процесса. Приведенные в литературе эксперименты с использованием водород-проницаемых мембран со слоем платинового покрытия в зоне реакции показывают конверсию сероводорода 99.4% [15]. Также сообщаются эксперименты с применением катализаторов – сульфидов металлов, например MoS_2 на $\gamma-Al_2O_3$ в присутствии кислорода, что позволяет понизить температуру реакции [16]. Экономические показатели разложения H_2S были изучены и пока уступают традиционной конверсии метана по стоимости полученного водорода, но с улучшением теплообмена и разделения процесс может стать более конкурентоспособным [3].

Рис. 2

Равновесный состав смеси при давлении $3,013 \cdot 10^5$ Па

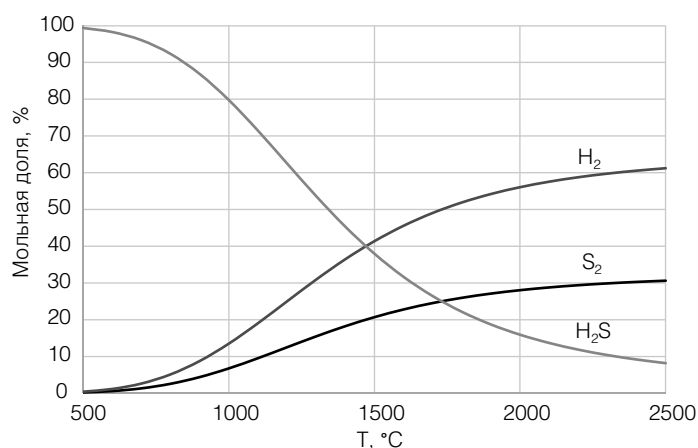
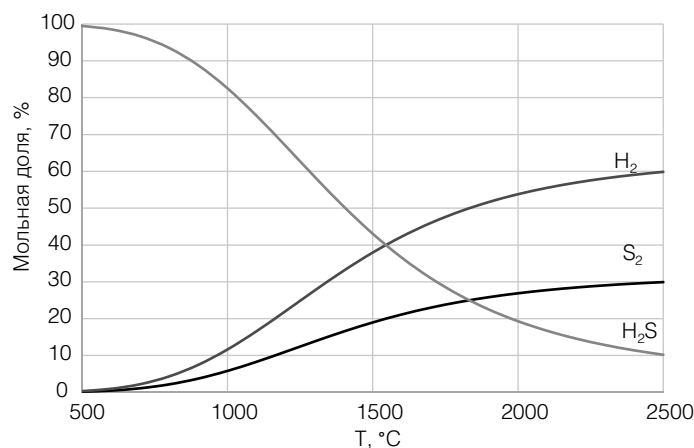


Рис. 3

Равновесный состав смеси при давлении $5,013 \cdot 10^5$ Па



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Antonio G. Crisci, Armin Moniri, Yuming Xu Hydrogen from hydrogen sulfide: towards a more sustainable hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy* (2018).
- Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. М.: Л.: Химия, 1965. 158 с.
- CoxBG, ClarkePF, PrudenBB. Economics of thermal dissociation of H₂S to produce hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 1998; 23(7): 531-44.
- Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
- Raymont M.E.D. The Thermal Decomposition of Hydrogen Sulfide Ph.D. Thesis, University of Calgary, AB, Canada, 1974.
- Palma V., Vaiano V., Barba D., Colozzi M., Paolo E., L.Barbato, S. Cortese. H₂ production by thermal decomposition of H₂S in the presence of oxygen. *International Journal of Hydrogen Energy* 5 January 2015 Volume 40, Issue 1 Pages 106-113
- RaymontMED. Make hydrogen from hydrogen sulfide. *Hydrocarb Process* 1975 July:139-42.
- Kaloidas V.E., Papayannakos N.G. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulphide. Equilibrium studies on the system H₂S/H₂/Si, (i – 1,...,8) in the gas phase. *Int J Hydrogen Energy* 1987;12(6):403-9.
- Faraji F, Safarik I, Strausz OP, Yildirim E, Torres ME. The direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen and sulfur. *Int J Hydrogen Energy* 1998; 23(6): 451-6.
- Kameyama T, Dokiya M, Fujishige M, Yokokawa H, Fukuda K. Production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of selective diffusion membranes. *Int J Hydrogen Energy* 1983; 8(1): 5-13.
- Badra CP. Porous membrane reactors for hydrogen sulfide splitting. *Int J Hydrogen Energy* 1995; 20(9): 717-21.
- S. Adhikari and S. Fernando. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(3):875-881, 2006.
- N.W. Ockwig and T.M. Nenoff. Membranes for hydrogen separation, *Chemical Reviews*, 107 (10): 4078-4110, 2007.
- Kirill A. Gutsol. High-Conversion Plasma Dissociation of Hydrogen Sulfide. 2014 (p. 26-31).
- Edlund D.J., Pledger W.A. Thermolysis of hydrogen sulfide in a metal-membrane reactor. *Journal of Membrane Science*, 1993, 77(2-3), pp. 255-264
- Vaiano V., Barba D., Palma V., ...Cortese, S., Miccio, M. Catalytic oxidative decomposition of H₂S over MoS₂/γ-Al₂O₃ Fuel 2020, 279, 118538.

REFERENCES

- Antonio G. Crisci, Armin Moniri, Yuming Xu. Hydrogen from hydrogen sulfide: towards a more sustainable hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018.
- Mishchenko K.P., Ravdel' A.A. *Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin* [Brief reference book of physical and chemical quantities]. Moscow, Leningrad, Khimiya Publ., 1965. 158 p.
- Cox B.G., Clarke P.F., Pruden B.B. Economics of thermal dissociation of H₂S to produce hydrogen. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, vol. 23(7), pp. 531-544.
- Grunval'd V.R. *Tekhnologiya gazovoy sery* [Gas sulfur technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1992. 272 p.
- Raymont M.E.D. *The thermal decomposition of hydrogen sulfide*. Dr. sci. diss. Canada, 1974.
- Palma V., Vaiano V., Barba D., Colozzi M., Paolo E., L.Barbato, S. Cortese. H₂ production by thermal decomposition of H₂S in the presence of oxygen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no. 1, pp. 106-113.
- Raymont M.E.D. Make hydrogen from hydrogen sulfide. *Hydrocarb Process*, 1975, pp. 139-142.
- Kaloidas V.E., Papayannakos N.G. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulphide. Equilibrium studies on the system H₂S/H₂/Si, (i – 1,...,8) in the gas phase. *Int J Hydrogen Energy*, 1987 vol. 12(6), pp. 403-409.
- Faraji F., Safarik I., Strausz O.P., Yildirim E., Torres M.E. The direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen and sulfur. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, vol. 23(6), pp. 451-456.
- Kameyama T., Dokiya M., Fujishige M., Yokokawa H., Fukuda K. Production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of selective diffusion membranes. *Int J Hydrogen Energy*, 1983, vol. 8(1), pp. 5-13.
- Badra C.P. Porous membrane reactors for hydrogen sulfide splitting. *Int J Hydrogen Energy*, 1995, vol. 20(9), pp. 717-721.
- Adhikari S., Fernando S. Hydrogen membrane separation techniques. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2006, vol. 45(3), pp. 875-881.
- Ockwig N.W., Nenoff T.M. Membranes for hydrogen separation. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107 (10), pp. 4078-4110.
- Kirill A. Gutsol. High-conversion plasma dissociation of hydrogen sulfide. 2014, pp. 26-31.
- Edlund D.J., Pledger W.A. Thermolysis of hydrogen sulfide in a metal-membrane reactor. *Journal of Membrane Science*, 1993, vol. 77(2-3), pp. 255-264.
- Vaiano V., Barba D., Palma V., Cortese, S., Miccio, M. Catalytic oxidative decomposition of H₂S over MoS₂/γ-Al₂O₃ Fuel 2020, 279, 118538.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ / INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Пономарева Мария Александровна, аспирант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина.

Сосна Михаил Хаймович, д.т.н., проф. кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина.

Соколинский Юрий Абрамович, к.т.н., консультант кафедры газохимии, Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина.

Maria A. Ponomareva, Postgraduate Student of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

Michael KH. Sosna, Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.

Yuriy A. Sokolinskiy, Cand. Sci (Tech.), Consultant of the Department of Gaschemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas.