

**THERMODYNAMIC ESTIMATION OF PLASMA ASSISTED PYROLYSIS
OF HYDROGEN SULFIDE IN HIGH VOLTAGE AC PLASMA TORCH**

*Sergey Dmitrievich Popov, Dmitriy Igorevich Subbotin ^a,
Evgeniy Olegovich Serba, Yuri Sergeevich Denisov,
Maksim Vadimovich Obryvalin, Viktor Evgenyevich Popov,
Irina Ivanovna Kumkova*

Institute for Electrophysics and Electric Power, Russian Academy of Sciences, Dvortsovaya emb. 18, 191186, St. Petersburg, Russia

^a subbotin1987@mail.ru

ABSTRACT

Hydrogen sulfide is largely produced as a byproduct during the oil refining process. The common method used for its recycling involves processing it into elemental sulfur, which is later processed into sulfuric acid. However, significant change in industrial use of sulfuric acid calls for revising of hydrogen sulfide recycling. In this paper the thermodynamic estimations of plasma-assisted pyrolysis of hydrogen sulfide were carried out for a high voltage AC plasma torch with a variety of plasma forming mixtures. In this case hydrogen, which can be used in chemical synthesis or as a fuel, is formed in addition to sulfur. Energy inputs for hydrogen production are estimated: For Ar/H₂S(1:1) – 373.0 MJ/kg H₂; for N₂/H₂S – 534.6 KJ/kg H₂.

KEYWORDS

Hydrogen sulfide; plasma torch; hydrogen; thermodynamic estimation.

**ОЦЕНКА ПЛАЗМЕННОГО ПИРОЛИЗА СЕРОВОДОРОДА
В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ПЛАЗМОТРОНЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА**

*Сергей Дмитриевич Попов, Дмитрий Игоревич Субботин ^a,
Евгений Олегович Серба, Юрий Сергеевич Денисов,
Максим Вадимович Обрывалин, Виктор Евгеньевич Попов, Ирина Ивановна Кумкова*

Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Россия, 191186, Санкт-Петербург, Дворцовая набережная, 18

^a subbotin1987@mail.ru

АННОТАЦИЯ

Сероводород образуется в больших количествах в процессах нефтепереработки. Общепринятым методом его утилизации является переработка в элементарную серу и далее в серную кислоту. Структура промышленного использования серной кислоты претерпевает существен-

ные изменения, что создает необходимость пересмотра процессов его переработки. Были проведены термодинамические расчеты плазменного пиролиза сероводорода в высоковольтном плазмотроне переменного тока, работающего на широком спектре плазмообразующих смесей. В этом случае образуется дополнительный ценный химический компонент, водород, который может быть использован в химическом синтезе или в качестве топлива. Рассчитаны энергозатраты для получения водорода: для смеси $Ar/H_2S = 1/1$ – 373,0 МДж/кг произведенного водорода, а для N_2/H_2S – 534,6 МДж/кг произведенного водорода.

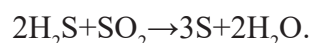
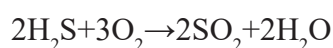
КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Сероводород; плазмотрон; водород; термодинамический расчет.

Введение

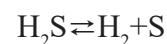
Сероводород является соединением, образующимся в ходе нефтехимического и углехимического производства [1]. Его количество сильно варьируется и зависит от состава сырья и методов его переработки. В основном сероводород образуется при гидроочистке различных нефтепродуктов [2, 3]. На НПЗ обычно перерабатывают сероводород в элементарную серу и далее в серную кислоту. Однако структура промышленного применения серной кислоты претерпевает изменения, и это вызывает необходимость пересмотра методов переработки сероводорода.

В настоящее время существует несколько методов переработки сероводорода, выделяющегося в результате работы НПЗ [4]. Классический и самый распространенный из них – это процесс Клауса. Процесс Клауса заключается в окислении сероводорода до диоксида серы кислородом при высоких температурах с последующим каталитическим превращением сероводорода и диоксида серы в элементарную серу [5].



Процесс Клауса нацелен на получение серы. И, несмотря на его распространенность и большое количество научных трудов, нацеленных на оптимизацию, очевидной потерей при его использовании является водород, который связывается в воду и удаляется при производстве [6, 7].

В связи с этим недостатком было предложено использовать термическое разложение, основанное на реакции разложения сероводорода на водород и элементарную серу при высокой температуре.



Изначально использовался обычный нагрев при низком давлении, однако такой процесс давал выход порядка 26% [8]. Дальнейшее исследование показало, что использование катализатора значительно повышает выход продуктов реакции, до 95% при использовании специфичных катализаторов [9, 10]. Несмотря на свою эффективность, термическое разложение сероводорода имеет значительный недостаток в обратимости самой реакции разложения сероводорода на серу и водород. Проблемы данного метода сильно усложняют его применение на практике [11].

Еще одним перспективным современным методом является фотокаталитическое превращение сероводорода [12, 14]. Основой метода является использование веществ, которые активируются при помощи квантов света. Отличительной особенностью таких веществ является наличие в их электронной структуре валентной зоны проводимости [13, 15].

В качестве фотокатализаторов для разложения сероводорода используются сульфиды металлов, которые обладают свойствами полупроводников: CdS , MnS , ZnS , In_2S_3 и т.п. [12].

К тому же, сероводород в больших объемах находится в природе. Технология получения водорода из H_2S позволила бы начать разработку месторождений природного сероводорода и снизила бы стоимость столь востребованного в различных отраслях водорода.

1. Методы

При высоких температурах происходит пиролиз сероводорода. Стандартная энтальпия его образования равна -21 кДж/моль (-618 кДж/кг), что меньше чем у большинства других гидридов.

Перспективным способом нагрева сероводорода является электродуговой плазменный метод. Однако при применении этого метода существенной проблемой является образование серы в приэлектродном пространстве, т. к. из-за этого снижается стабильность дуги и нарушается устойчивая работа плазмотрона и, как следствие, всего плазмохимического процесса. Данная проблема имеет простое решение – применение защитного газа, который подается непосредственно в приэлектродную зону и стабилизирует работу плазмотрона. Типичными защитными газами пригодными для использования в данном процессе являются аргон и азот.

Для создания нового высоковольтного плазмотрона и опытной установки были выполнены термодинамические расчеты. Расчеты выполнялись в программном пакете

Chemical-Workbench 3.5. Расчет равновесного состава велся исходя из поиска максимума энтропии.

Для оценки плазменного пиролиза были выполнены расчеты для высоковольтного плазмотрона переменного тока, работающего на смесях различных газов и паров [16]. Плазмохимические процессы начинаются непосредственно в плазмотроне и завершаются в плазмохимическом реакторе. В качестве инертных газов применялись аргон и азот, часто используемые в плазмотронах различных конструкций [17, 18].

2. Результаты и обсуждение

В первую очередь был проведен анализ зависимости состава продуктов пиролиза смеси H_2S -Ar (массовое соотношение 1/1) от температуры. Преимуществом аргона как защитного газа является его высокая инертность. Недостатком – достаточно высокая стоимость. На рис. 1 представлена зависимость состава продуктов от температуры.

Из рис. 1. видно, что уже при 4000 К содержание сероводорода стремится к нулю. Данная температура достаточно легко достигается в плазмохимических реакторах с высоковольтными электродуговыми плазмотронами.

На рис. 2 отражена зависимость состава продуктов пиролиза от удельного расхода аргона (кг/кг сероводорода) при температуре 4000 К.

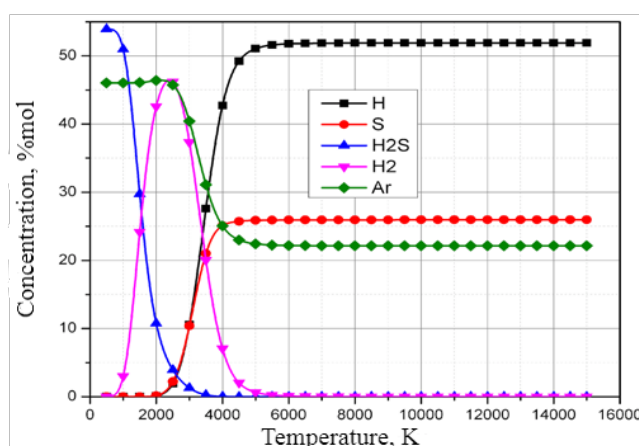


Рис. 1. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и аргона от температуры

Fig. 1. Relation between temperature and products composition of pyrolysis reaction of H_2S and Argon mixture

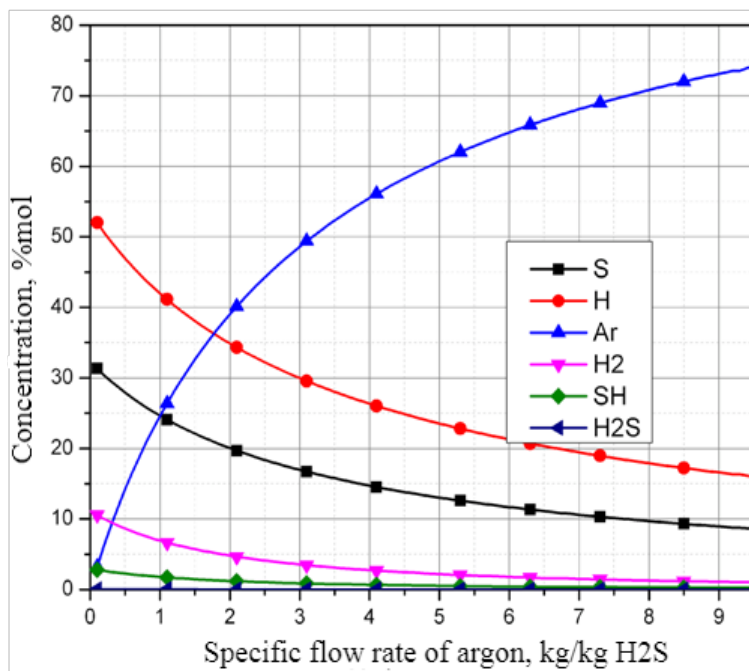


Рис. 2. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и аргона от удельного расхода аргона

Fig. 2. Relation between specific flow rate of argon and products composition of pyrolysis reaction of H₂S and Argon mixture

Легко убедиться в том, что содержание всех компонентов кроме аргона снижается, это свидетельствует о незначительном влиянии расхода аргона на состав продуктов реакции. Таким образом, можно сделать вывод, что при работе реальных установок решающими факторами, определяющими массовое соотношение сырья и инерта, будут конструктивные возможности плазмотрона и экономическая целесообразность.

Также для массового соотношения сероводород/аргон = 1 и температуры 4000 К были рассчитаны следующие энергетические параметры процесса: удельные энергозатраты на 1 кг плазмообразующей смеси (энтальпия плазмы) – 12,9 МДж/кг; удельные энергозатраты на 1 кг сероводорода – 25,8 МДж/кг; удельные энергозатраты на 1 кг произведенного водорода – 219,5 МДж/кг.

Подробный расчет был выполнен и для азота, который также может применяться в

качестве защитного газа. Очевидным преимуществом азота является его высокая доступность и низкая стоимость. Однако при высоких температурах он вступает в реакцию с сырьем и продуктами, а также с кислородом воздуха, попадающим в зону реакции через неплотности аппаратуры. В результате образуются его оксиды, которые губительны для плазмохимических установок, их аппаратуры и серьезно затрудняют очистку продуктов плазмохимического синтеза. На рис. 3 можно видеть зависимость состава продуктов пиролиза от температуры при массовом соотношении сероводород/азот = 1.

Так же как и при использовании аргона, концентрация сероводорода при повышении температуры резко снижается, и уже при 3500 К сероводород содержится в продуктах реакции в следовых количествах. Рассмотрим зависимость состава продуктов от удельного расхода азота (рис. 4).

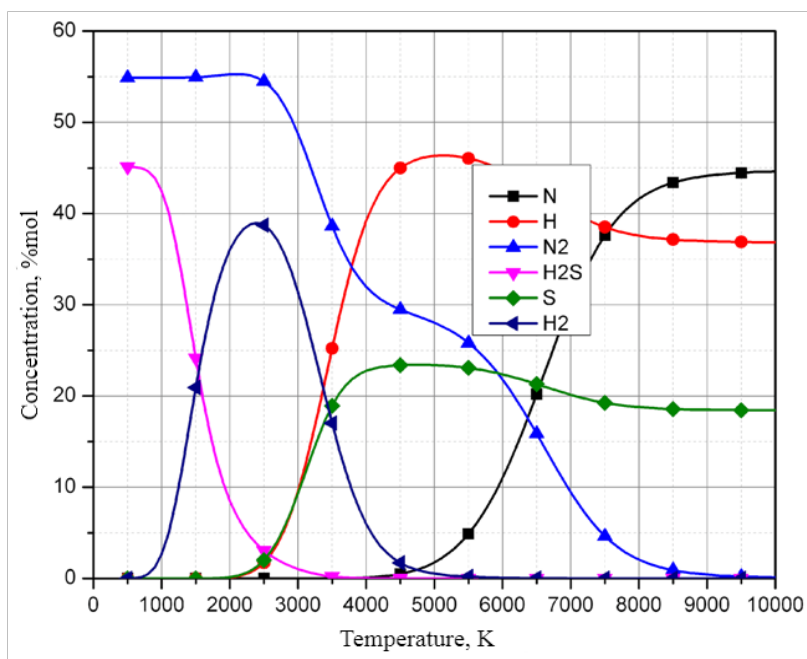


Рис. 3. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и азота от температуры

Fig. 3. Relation between temperature and products composition of pyrolysis reaction of H_2S and Nitrogen mixture

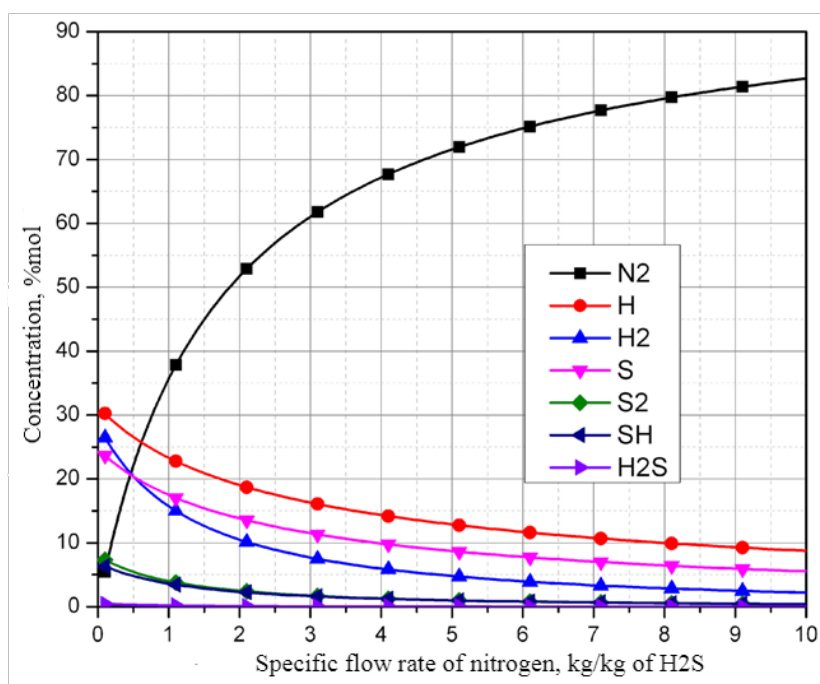


Рис. 4. Зависимость состава продуктов пиролиза смеси сероводорода и азота от удельного расхода азота

Fig. 4. Relation between specific flow rate of nitrogen and products composition of pyrolysis reaction of H_2S and Nitrogen mixture

Легко можно заметить отсутствие экстремумов на графике, из чего следует сделать вывод, что расход азота необходимо определять из общих технологических, эко-

номических и эксплуатационных соображений. Сопоставление расчетов для двух рассматриваемых инертных газов представлено в табл. 1.

Таблица 1. Результаты расчета для аргона и азота

Table 1. Estimation results for argon and nitrogen

Параметр / Variable		Единица измерения / Measurement unit	Ar	N ₂	
Температура / Temperature		К	3520	3400	
Вход / Input	H ₂ S	kg	1	1	
	Ar/N ₂		1	1	
Выход / Output	H ₂		1,59	1,08	
	H		1,87	0,93	
	H ₂ S		0,19	0,16	
	S		47,07	21,89	
	SH		5,72	3,69	
	Ar/N ₂		43,57	72,25	
H ₂			% mol.	13,50	11,10
H				31,90	19,11
H ₂ S		0,0975		0,0976	
S		25,05		14,12	
SH		2,95		2,31	
Ar/N ₂		26,50		53,26	
Энергозатраты / Energy input	на 1 кг H ₂ S / per 1 kg of H ₂ S	МДж/кг / MJ/kg		25,8	21,4
	на 1 кг H ₂ / per 1 kg of H ₂		373,0	534,6	

Выводы

Термодинамические расчеты подтвердили возможность и целесообразность дальнейших исследований в данной области и указали направление последующих, уже экспериментальных, изысканий. Определены оптимальные температуры процессов, которые составили 4000 К для смеси аргон-сероводород и 3500 К для смеси азот-сероводород. Сделан вывод о незначительном влиянии на термодинамику процессов процентного соотношения сероводород-инерт. Рассчитаны основные энергетические параметры, которые для смеси Ar/H₂S = 1/1 составляют 373,0 МДж на 1 кг произведенного водорода, а для тех же соотношений азот/сероводород – 534,6 МДж/кг водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marriott R. A., Pirzadeh P., Marrugo J. J., Raval H. S. Hydrogen Sulfide formation in Oil and Gas // Canadian Journal of Chemistry. 2015. V. 94. Iss. 4. P. 406-413. DOI: 10.1139/cjc-2015-0425.
2. Salih M. Q., Hamadamin R. R., Hama J. R. Emission and exposure of hydrogen sulfide in the air from oil refinery: spatiotemporal field monitoring // International Journal of Environmental Science and Technology. 2022. V. 20. P. 4727-4736. DOI: 10.1007/s13762-022-04309-2.
3. Chan Y. H., Mun Lock S. S., Wong M. K., Yiin C. L., Minh Loy A. C., Cheah K. W., Chai S. Y. W., Li C., How B. S., Fui Chin B. L., Chan Z. P., Lam S. S. A state-of-the-art review on capture and separation of hazardous hydrogen sulfide (H₂S): Recent advances, challenges and outlook // Environmental Pollution. 2022. V. 314. Article number 120219. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.120219.
4. Habeeb O. A., Kanthasamy R., Ali G. A. M., Sethupathi S., Yunus R. B. M. Hydrogen sulfide emission

- sources, regulations, and removal techniques: a review // *Reviews in Chemical Engineering*. 2017. V. 34. P. 837–854. DOI: 10.1515/revce-2017-0004.
5. Gupta A. K., Ibrahim S., Al Shoaibi A. Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016. V. 54. P. 62–92. DOI: 10.1016/j.peccs.2015.11.001.
6. Al Blooshi A., Al-Ali K., AlHajaj A., Palmisano G. Chemical kinetics of two-step thermochemical decomposition of hydrogen sulfide over nickel sulfide // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.310.
7. Lashgari M., Sabeti-Khabbazmoayed M., Konsolakis M. A cost-effective H₂S pollutant electro-transformation to hydrogen clean fuel and value-added semiconducting materials: A green alternative to Claus process // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2023. V. 122. P. 326–333. DOI: 10.1016/j.jiec.2023.02.032.
8. Bandermann F., Harder K.-B. Production of H₂ via thermal decomposition of H₂S and Separation of H₂ and H₂S by pressure swing adoption // *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982. V. 7, Iss. 6. P. 471–475. DOI: 10.1016/0360-3199(82)90103-3.
9. Fukuda K., Dokiya M., Kameyama T., Kotera Y. Catalytic decomposition of hydrogen sulfide // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1978. V. 17, Iss. 4. P. 243–248. DOI: 10.1021/i160068a002.
10. Reshetenko T. V., Khairulin S. R., Ismagilov Z. R., Kuznetsov V. V. Study of the reaction of high-temperature H₂S decomposition on metal oxides (γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, V₂O₅) // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2002. V. 27, Iss. 4. P. 387–394. DOI: 10.1016/S0360-3199(01)00143-4.
11. Rajaei Shooshtari S. H., Shahsavand A. Clean hydrogen energy production via purification of hydrogen sulfide thermolysis products employing supersonic separator // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48, Iss. 98. P. 38749–38765. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.148.
12. Dan M., Yu S., Li Y., Wei S., Xiang J., Zhou Y. Hydrogen Sulfide Decomposition: How to capture Hydrogen and Sulfur by Photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2020. V. 42. Article number 100339. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2019.100339.
13. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. 1972. V. 238. P. 37–38. DOI: 10.1038/238037a0.
14. Borgarello E., Kalyanasundaram K., Graetzel M., Pelizzetti E. Visible Light Induced Generation of Hydrogen from H₂S in CdS-Dispersions, Hole Transfer Catalysis by RuO₂ // *Helvetica Chimica Acta*. 2004. V. 65, Iss. 1. P. 243–248. DOI: 10.1002/hlca.19820650123.
15. Li X. B., Tung C. H., Wu L. Z. Semiconducting quantum dots for artificial photosynthesis // *Nature Reviews Chemistry*. 2018. V. 2, Iss. 8. P. 160–173. DOI: 10.1038/s41570-018-0024-8.
16. Surov A. V., Popov S. D., Popov V. E., Subbotin D. I., Serba E. O., Spodobin V. A., Nakonechny Gh. V., Pavlov A. V. Multi-gas AC plasma torches for gasification of organic substances // *Fuel*. 2017. V. 203. P. 1007–1014. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.104.
17. Guo Z., Yin S., Liao H., Gu S. Three-dimensional simulation of an argon–hydrogen DC non-transferred arc plasma torch // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2015. V. 80. P. 644–652. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.09.059.
18. Takita K. Ignition and flame-holding by oxygen, nitrogen and argon plasma torches in supersonic airflow // *Combustion and Flame*. 2002. V. 128, Iss. 3. P. 301–313. DOI: 10.1016/S0010-2180(01)00354-6.