

# 硫化氢高温裂解制氢的动力学研究

凌忠钱, 周 昊, 钱欣平, 岑可法

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘 要:** 为了探究硫化氢高温裂解制取氢气机理, 对其建立动力学模型, 并将动力学模拟结果和试验数据以及热力学计算结果进行了比较, 所建立的动力学模型能够较好地模拟硫化氢的高温裂解制氢过程, 与试验数据以及热力学计算结果比较吻合。结果表明, 随着裂解温度的提高, 硫化氢的转化率和氢气的生成率显著提高, 在 1 250 °C 时, 分别可达 56.8% 和 10.6%。当温度较低于 1 050 °C 时, 随着停留时间的变长, 硫化氢的转化率和氢气的生成率显著提高; 当温度高于 1 050 °C 时, 停留时间超过 0.2 s 后, 其对硫化氢的转化率和氢气的生成率影响很小。

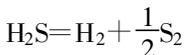
**关 键 词:** 硫化氢; 制氢; 高温裂解; 动力学

中图分类号: TQ031.4 文献标识码: A

## 引 言

硫化氢在石油和天然气开采、石油化工、煤化工等行业的废气中广泛存在。空气污染和腐蚀问题需要将硫化氢去除和处理。目前处理这种强污染气体的工艺采用克劳斯工艺(Claus processing), 此方法回收了单质硫, 但是氢元素氧化成为水<sup>[1]</sup>, 从资源综合利用的角度来看, 造成了氢资源的浪费。

与克劳斯工艺不同, 硫化氢的分解:



除了得到硫以外, 同时还获得氢气。氢气既是一种极有价值的化工原料, 又是一种优质能源<sup>[2~3]</sup>。因而国内外对硫化氢分解制取氢气和硫磺的过程的研究产生越来越大的兴趣。目前, 尚没有成功利用硫化氢气体生成氢气和单质硫的商业技术。

热分解技术具有方便、可行等优点, 但处理方法尚不够成熟<sup>[4~5]</sup>。硫化氢热分解包括催化和非催化两种方法。Sugioka 和 Aomura 等人对硫化氢的催化裂解进行了很多研究<sup>[6]</sup>, 但催化剂中毒现象难以有效克服。文献<sup>[1, 7~11]</sup>对硫化氢的非催化高温裂

解进行了广泛而详细的研究, 但他们甚至对硫化氢分解反应的速率表达式产生了互相冲突的结果。

近年来, 多孔燃烧作为一种新型的燃烧方式, 已广泛应用于气体燃烧领域。多孔燃烧中预混火焰被控制在多孔介质的微孔中燃烧, 利用了固体介质的高导热率和高辐射能力, 从而具有燃烧温度高、污染物排放浓度低、辐射能力强和燃烧稳定等特性<sup>[12]</sup>。由于多孔燃烧器内存在“超绝热”现象<sup>[13~14]</sup>, 即多孔燃烧器内, 气体温度可以达到很高, 这种特性为需要很高温才能进行的硫化氢热分解反应提供了极大的便利。

利用多孔介质燃烧器可以获得硫化氢所需要的高温, 为了获得最佳的硫化氢的裂解率和氢气制取率, 对硫化氢的裂解机理的研究显得十分重要。本研究对硫化氢非催化裂解进行了动力学分析, 建立了硫化氢裂解的动力学模型, 并利用试验结果和热力学平衡分析结果对所得到的动力学模型结果进行验证, 为将来进一步研究硫化氢的“超绝热”制氢打下基础。

## 1 硫化氢高温裂解制氢的动力学模型

硫化氢高温裂解制氢的动力学计算以 Chemkin 软件包为基础<sup>[15]</sup>, 分析气相的化学反应动力学。各反应的速率常数遵循 Arrhenius 公式:

$$k_f = AT^\beta \exp(-E/RT)$$

式中:  $k_f$ —反应速率;  $A$ —指前因子;  $\beta$ —温度指数;  $E$ —活化能;  $R$ —气体常数;  $T$ —温度。最开始的反应条件包括温度、压力和混合物的组分以及反应时间的确定等, 还有详细的反应动力学方程以及各物种的热力学参数。模型所选择系统包括 H 和 S, 压力为 101 325 Pa。系统中具体的基元反应和 Arrhenius 常数如表 1 所示, 计算中每个基元反应的动力

收稿日期: 2007-09-20;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20307007)

作者简介: 凌忠钱(1977-), 男, 江苏姜堰人, 浙江大学博士研究生。

学参数取自相关文献及其试验数据<sup>[10-14]</sup>。

表 1 基元反应及 Arrhenius 常数表 (%)

基元反应序号	基元反应	A	$\beta$	E
1	$H_2S+M \rightleftharpoons H+SH+M$	1.76E15	0.0	66 200
2	$H_2S+M \rightleftharpoons H_2+S+M$	1.60E24	-2.61	44 800
3	$H+SH \rightleftharpoons H_2+S$	1.29E13	0.0	7 210
4	$H_2+S \rightleftharpoons H+SH$	2.70E14	0.0	21 030
5	$H_2+SH \rightleftharpoons H+H_2S$	1.18E14	0.0	27 100
6	$H_2S+H \rightleftharpoons SH+H_2$	3.90E14	0.0	13 000
7	$H_2S+S+M \rightleftharpoons H_2S_2+M$	3.60E12	0.0	0.0
8	$H_2S_2+M \rightleftharpoons H_2S+S+M$	3.00E20	0.0	52 800
9	$SH+H_2S_2 \rightleftharpoons H_2S+HS_2$	5.20E14	0.0	6 100
10	$H_2S+HS_2 \rightleftharpoons SH+H_2S_2$	6.80E14	0.0	29 700
11	$SH+HS_2 \rightleftharpoons H_2S+S_2$	2.00E13	0.0	4 700
12	$H_2S+S_2 \rightleftharpoons SH+HS_2$	4.80E13	0.0	38 400
13	$SH+S+M \rightleftharpoons HS_2+M$	6.00E11	0.0	0.0
14	$HS_2+M \rightleftharpoons SH+S+M$	6.00E12	0.0	70 900
15	$H+S_2+M \rightleftharpoons HS_2+M$	1.00E18	0.0	1 510
16	$HS_2+M \rightleftharpoons H+S_2+M$	1.00E17	0.0	31 070
17	$SH+S \rightleftharpoons H+S_2$	8.97E15	0.0	15 000
18	$H+S_2 \rightleftharpoons SH+S$	6.98E16	0.0	31 300
19	$SH+SH+M \rightleftharpoons H_2S_2+M$	3.20E13	0.0	0.0
20	$H_2S_2+M \rightleftharpoons SH+SH+M$	2.70E22	-1.0	58 600
21	$SH+S_2 \rightleftharpoons S+HS_2$	1.40E12	0.0	33 700
22	$H_2S_2+M \rightleftharpoons H+HS_2+M$	9.10E19	-1.0	70 200
23	$H_2S+S \rightleftharpoons H+HS_2$	1.80E13	0.0	25 800
24	$SH+SH \rightleftharpoons H_2S+S$	0.75E8	1.14	100
25	$H_2S+S \rightleftharpoons SH+SH$	2.29E8	1.30	17 100
26	$S+S+M \rightleftharpoons S_2+M$	1.00E15	0.0	0.0
27	$HS_2+HS_2 \rightleftharpoons H_2S_2+S_2$	6.00E12	0.0	9 100
28	$H_2S_2+H \rightleftharpoons H_2S+SH$	6.00E12	0.0	5 200
29	$H+HS_2 \rightleftharpoons H_2S+S$	6.00E13	0.0	8 400
30	$H+HS_2 \rightleftharpoons H_2+S_2$	4.30E13	0.0	1 400
31	$H_2+S_2 \rightleftharpoons H+HS_2$	4.72E13	0.0	57 610
32	$SH+M \rightleftharpoons S+H+M$	6.00E12	0.0	73 600
33	$S+H+M \rightleftharpoons SH+M$	3.60E15	0.0	9 300
34	$S+H_2S_2 \rightleftharpoons SH+HS_2$	6.00E12	0.0	8 200

## 2 动力学模拟结果

温度范围 950~1 250 °C、压力 101 325 Pa，所选硫化氢体积分数为 20% (H<sub>2</sub>S :N<sub>2</sub> 为 1 :4)，停留时间为 0~2 s 的硫化氢转化率，如图 1 所示。这里的转化率定义为发生裂解的硫化氢与初始硫化氢的体积比。由图 1 可见，随着裂解温度的升高和停留时间

的变长，硫化氢裂解的转化率会升高；在温度较低，低于 1 050 °C 时，停留时间是其达到平衡的主要影响因素，随着温度的升高，在温度高于 1 050 °C 时，在极短的时间内就达到了平衡，这时温度已经成为影响其平衡的主要因素。由于  $H_2S \rightleftharpoons H_2+1/2S_2$  是一个可逆反应，其正向反应是吸热反应，提高温度能够促使反应向正反应方向进行，其平衡能够保持在一个较高分解率的水平。所以提高温度是提高硫化氢裂解率的主要途径。

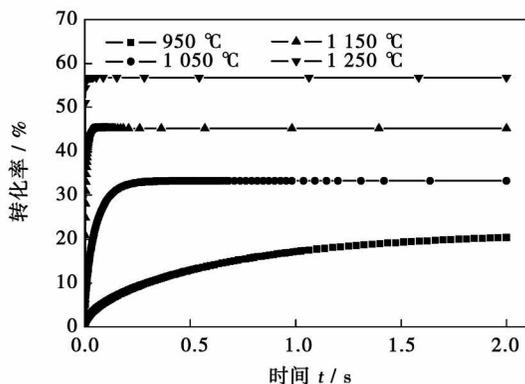


图 1 硫化氢转化率随时间变化的动力学模拟

## 3 动力学模拟结果与试验结果的比较

为了保证所建立的动力学模型的有效性，故在对硫化氢裂解进行动力学模拟的同时也搭建了一个小型试验台架对其进行了试验研究。

图 2 为试验装置图。试验所用加热设备为高温电阻加热炉，硫化氢裂解后的气体在石英玻璃管尾部迅速冷却，使产物中的单质硫冷凝，接着通过洗气瓶，保证将尾气中的硫化氢全部吸收，因为尾气中若含有硫化氢可能会造成气相色谱的柱体活性失效，尾气通过气相色谱测量获得其中的气体组成。通常测量氢气时，利用氮气作为载气以提高对氢气检测的灵敏度。



图 2 试验装置图

试验所得的氢气产量与模型模拟的结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 氢气的产量趋势和硫化氢的转化趋势基本一样, 温度也是提高其生成率的关键。试验所得结果和动力学模拟结果基本一致。

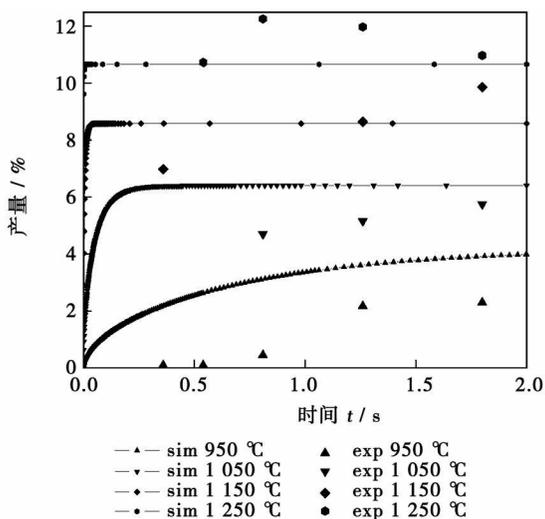


图 3 氢气的产量随时间变化  
动力学模拟与实验对比

#### 4 动力学计算与热力学计算的比较

热力平衡计算能够对一定条件下的反应最终结果进行预测。对可逆反应而言, 利用热力学计算来预测其在不同条件下平衡状态尤为重要。热力学计算分析是基于系统总吉布斯自由能最小化的原则, 这里的热力学计算采用 Fact 软件包<sup>[17]</sup>, 计算中的所有用到的物种包括  $H_2$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $S_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2S$  等的热力学数据都可以从该软件包中的数据库获得。图 4 为热力学计算结果, 动力学计算的氢气和单质硫的产量结果如图 5 所示, 这里需要说明的是, 在我们考虑的温度范围内,  $S_2$  是生成的硫磺蒸汽的存在形式。由图 4 和图 5 可以看出, 硫化氢裂解需要很高的温度环境, 在温度低于 1 100 K 时, 其分解率极低; 只有当温度超过 1 400 K 时, 才能使硫化氢的转化率超过 50% 并得到较高的氢气生产率。比较两图我们可以看出, 在温度比较低, 低于 1 273 K 时, 动力学计算的氢气和单质硫的产量要比热力学计算结果稍微低一些, 这是由于在动力学计算中, 当温度低于 1 273 K 时, 考虑的停留时间 2 s 内硫化氢裂解反应还没有达到平衡状态, 这又一次证实了在温度较低时停留时间是影响硫化氢裂解制氢达到平衡的主要因素。在温度高于 1 273 K 时, 动力学计算结果和热力学计

算结果基本一样。总体来说, 通过所建立的动力学模型计算得到的结果和热力学计算结果比较吻合。

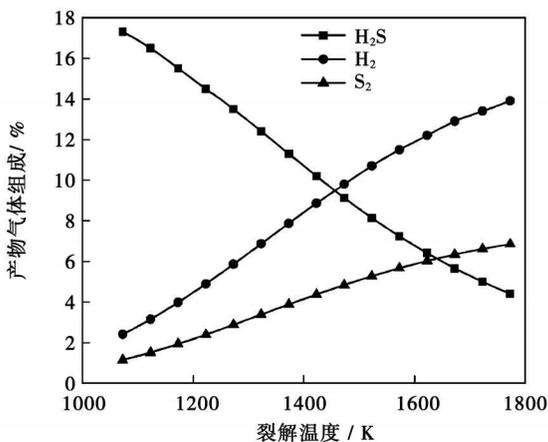


图 4 热力学计算结果

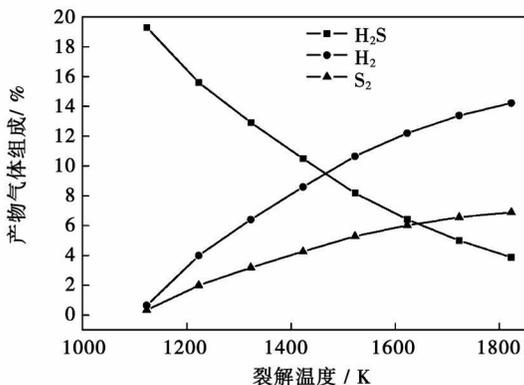


图 5 动力学计算结果

#### 5 结论

对硫化氢裂解制氢建立了动力学模型, 并与试验数据和热力平衡进行了对比, 获得了以下结论:

(1) 所建立的模型能够较好的模拟硫化氢裂解制氢过程, 模拟结果和试验数据以及热力学计算结果基本一致。

(2) 随着裂解温度的提高, 硫化氢的转化率和氢气的生成率显著提高, 在 1 250 °C 时, 分别可达 56.8% 和 10.6%。

(3) 在分解温度低于 1 050 °C 时, 随着停留时间的变长, 硫化氢的转化率和氢气的生成率显著提高, 停留时间是影响其达到平衡的主要因素; 当温度高于 1 050 °C 时, 停留时间超过 0.2 s 后, 其对硫化氢的转化率和氢气的生成率影响很小, 分解温度是影响硫化氢的转化率和氢气的生成率的主要因素。

(4) 温度对硫化氢裂解制氢最大平衡率起决定作用, 较高的温度能够获得更高水平的动态平衡, 促使更多的硫化氢分解生成氢气, 温度是提高硫化氢转化率和氢气生成率的关键。

参考文献:

[1] KALOUIDAS V, PAPAYANNAKOS N. Kinetics of thermal non-catalytic decomposition of hydrogen sulfide[J]. Chemical Engineering Science, 1989, 44: 2493-2500.

[2] 毛宗强. 氢能及其近期应用前景[J]. 科技导报, 2005, 2: 36-40.

[3] 肖养田. 未来的能源—氢气[J]. 发明与革新, 2002, 4: 28-29.

[4] ZAMAN J, CHAKMA A. Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 41: 159-198.

[5] BINGUE J P. Hydrogen production in ultra-rich filtration combustion of methane and hydrogen sulfide[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27: 643-649.

[6] SUGIOKA M, AOMURA K. A possible mechanism for catalytic decomposition of hydrogen sulfide molybdenum disulfide[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1984, 9: 891-894.

[7] DOWLING N I, HYNE J B, BROWN D M. Kinetics of the reaction between hydrogen and sulfur under high-temperature clause furnace conditions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990, 29: 2327-2332.

[8] WOIKI D, ROTH P. Kinetics of the high-temperature H<sub>2</sub>S decompo-

sition[J]. J. Phys. Chem., 1994, 98: 12958-12963.

[9] HAWBOLDT K A, MONNERY W D, SVCEK W Y. New experimental data and kinetic rate expression for H<sub>2</sub>S pyrolysis and re-association[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 957-966.

[10] BINOIST M. Kinetic study of the pyrolysis of H<sub>2</sub>S[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(17): 3943-3951.

[11] ADESINA A A, MEEYOO V, FOULDS G. Thermoysis of hydrogen sulphide in an open tubular reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20: 777-783.

[12] HALL M J, ELIZEY J L. Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media[J]. Elsevier Science, 1996, 22: 121-145.

[13] ECHIGO R. Effective energy conversion method between gas enthalpy and thermal radiation and application to industrial furnaces // Proc. 7<sup>th</sup> Int. Heat transfer conf[C]. Munich, 1982, 4: 361-366.

[14] ECHIGO R. Analytical and experimental studies on radiative propagation in porous media with internal heat generation // Proc. 8<sup>th</sup> Int. Heat transfer conf[C]. San Francisco, CA, 1986, 2: 827-832.

[15] KEE R J. Chemkin-III: A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics [P]. SAND 96-8216, 1996.

[16] BLITZ H. Pilling sulphur mechanism extension to the Leeds methane oxidation mechanism[EB/OL]. <http://garfield.chem.elte.hu/combustion/mechanisms/LeedsSOx50.dat>, 2002-09-12.

[17] BALE C W, PELTON AD, THOMPSON W T. F \* A \* C \* T. 1-user manual [D]. Ontario: Royal Military College, 1996.

(编辑 韩锋)

新技术、新工艺

## 用于回收燃气热能装置燃烧废料热能的工艺与设备

利用工业锅炉的废气产生的热能, 提高燃料(天然气)的使用效率。所推荐工艺的废热设备:

应用于工业炉——天然气耗量从 0.2 到 2000 m<sup>3</sup>/a 的火管式和水管式类型的废气利用装置已研制成功。在工业炉废气产生大量灰尘时废热设备配备了除尘装置。这样就借助压缩空气工艺吹洗废热装置工作表面上的沉积物。

工业炉的废热利用工艺可提高燃料的使用率 10%—25%。该工艺项目的回收期不超过 1 a。

应用于工业和供暖的锅炉——其功率从 0.25 至 4 MW。能采用废热利用设备的类型有: 表面式、接触式、混合式。所研制成型的废热装置利用设备能通过锅炉烟气的深入冷却和水蒸气气冷凝热量使其处于气体状态的方法, 可提高锅炉内天然气使用效率 7%—10%, 减少氮氧化物的排放达 50%。

锅炉的废热利用设备以气体在深入冷凝时所形成的中和剂作用, 使其能保证在冷凝物中和处理以后, 接近氢标准数值 pH=6.5~8.5, 或者接近使用冷凝时所必须的数值。废热工艺锅炉的投资回收期不超过 3 a。

(辉 供稿)

单排径向拉拔管集箱的应力分析与评定 = **Stress Analysis and Evaluation of a Single-row Radial-drawn Tube Header** [刊, 汉] / WANG Jian-ping (West Branch of Zhejiang University of Technology, Quzhou, China, Post Code: 324000), WANG Xiu-min (Ningbo University of Technology, Ningbo, China, Post Code: 315000), GAO Zeng-liang (Chemical Machinery Design Research Institute, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, China, Post Code: 310032) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(5). — 539 ~ 541

Under the operating condition featuring a 2.2 MPa pressure, a finite element analysis and stress measurement have been conducted of an innovative butt-welded single-row radial-drawn tube header. The results of the analysis and measurement have been compared and analytically evaluated for the header in question. It is found that the finite element calculation result is in basic agreement with that of the actually measured stress distribution. A maximum stress occurs at the corner of the drawn head of the tube header. However, the stress can meet strength requirements and the fatigue life exceeds  $10^6$  cycles. **Key words:** drawn tube header, finite element analysis, stress measurement, stress strength, fatigue life

PEM 燃料电池供电系统“单耗分析”及其减排效应 = “**Specific Consumption Analysis**” and **Emission-reduction Effect of a Proton-exchange-membrane (PEM) Fuel-cell Power Supply System** [刊, 汉] / YAN Qin, YANG Yong-ping, XU Er-shu, ZHAI Rong-rong (Education Ministry Key Laboratory on Condition Monitoring and Control of Power Plant Equipment, North China Electric Power University, Beijing, China, Post Code: 102206) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(5). — 542 ~ 546

On the basis of a description of the working principle, properties and composition of a power supply system of proton-exchange-membrane fuel-cells (PEMFC) pertaining to a low-temperature fuel cell series, a segment division of the system in question was conducted by using the “specific consumption analysis” theory, establishing respectively analytic models for fuel specific consumption and cost specific consumption. With the operating data of a real PEMFC power supply system serving as a basis, a specific consumption analysis was conducted of the system and the emission-reduction effect of greenhouse gas  $\text{CO}_2$  and pollutant  $\text{NO}_x$ , also analyzed by comparing with the power supply from a large electric grid. The results of the study show the influencing degree of the exergy efficiencies in various links of the PEMFC power supply system on fuel specific consumption and cost. The annual  $\text{CO}_2$  emission-reduction rate of the system in power generation and supply approximates to 25% and  $\text{NO}_x$  emission-reduction rate is over 99.96%, thus, exhibiting relatively bright development prospects. **Key words:** proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), specific consumption analysis, emission-reduction effect

硫化氢高温裂解制氢的动力学研究 = **Kinetics Study of Hydrogen Preparation from a Pyrolysis of Hydrogen Sulfide** [刊, 汉] / LING Zhong-qian, ZHOU Hao, QIAN Xin-ping, CEN Ke-fa (National Key Laboratory on Clean Utilization of Energy Source, Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2008, 23(5). — 547 ~ 550

To investigate the mechanism governing hydrogen preparation from a pyrolysis of hydrogen sulfide, a kinetic model has been established, and kinetic simulation results and test data have been compared with the thermodynamic calculation results. The kinetic model thus established can simulate comparatively well the hydrogen preparation process from the pyrolysis of hydrogen sulfide. The calculated results are in comparatively good agreement with the test data and the thermodynamic calculation results. The results of the study show that with the rise of cracking temperature, the conversion rate of hydrogen sulfide and the production rate of hydrogen will be remarkably enhanced, reaching 56.8% and 10.6% respectively at 1250 °C. When the cracking temperature is lower than 1050 °C, with a longer residence time, the conversion rate of hydrogen sulfide and the production rate of hydrogen will also markedly increase. When the temperature is higher than 1050 °C and the residence time has exceeded 0.2 second, the influence of the residence time on the conversion rate of hydrogen sulfide and the production rate of hydrogen will be very small. **Key words:** hydrogen sulfide, hydrogen preparation, pyrolysis, kinetics