

# Estudio experimental y modelado cinético de la oxidación de H<sub>2</sub>S a altas presiones

Juan M. Colom-Díaz, María Abián, Ángela Millera, Rafael Bilbao, María U. Alzueta

Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT)  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)  
Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.  
Tel. +34-876555451, e-mail: [juanmcd@unizar.es](mailto:juanmcd@unizar.es)

## Abstract

El trabajo realizado tiene como objetivo el estudio experimental y modelado cinético de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) a alta presión (1.6, 10 y 20 bar) y en un intervalo de temperaturas de 450-1050 K. Los resultados han sido simulados con el software Chemkin-Pro usando un mecanismo detallado de reacción desarrollado previamente por el grupo.

## Introducción

Los problemas asociados al cambio climático en general, y en concreto a la lluvia ácida, han llevado al desarrollo en los últimos tiempos de mecanismos cinéticos para la oxidación del azufre en la atmósfera, dejando más de lado el conocimiento de la combustión de azufre y sus compuestos, así como su cinética de reacción. Sin embargo, el incremento de la importancia de fuentes de energía no convencionales, como gas natural ácido o gas de *fracking*, ha despertado el interés en el uso de estos recursos sin la utilización de caros procesos de desulfuración. El sulfuro de hidrógeno puede encontrarse en pozos de gas natural (hasta un 30% de contenido de H<sub>2</sub>S en volumen) y es un subproducto en variedad de procesos industriales [1]. Sin embargo, la naturaleza de la conversión de este compuesto sigue siendo desconocida en muchos procesos. En este contexto, el principal objetivo de este trabajo es estudiar la conversión de sulfuro de hidrógeno en condiciones de combustión, para poder predecir qué condiciones de operación son prometedoras para asegurar una combustión estable, a la vez que minimizar las emisiones contaminantes.

## Método experimental

En el presente estudio se ha llevado a cabo la oxidación de H<sub>2</sub>S a presiones de 1.6, 10 y 20 bar, en el intervalo de temperaturas 450-1050 K y en un reactor de flujo de cuarzo con una zona de reacción de 6 mm de diámetro interno y 50 mm de longitud

en condiciones isotermas. Se ha considerado la reacción de oxidación:  $H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ , para calcular la relación de exceso de aire,  $\lambda$ , y se ha operado bajo distintas atmósferas reaccionantes: en condiciones oxidantes ( $\lambda=6$ ) y estequiométricas ( $\lambda=1$ ). Los experimentos han sido realizados en una instalación especialmente diseñada para operar a presión con diferentes mezclas gaseosas. El caudal total ha sido de 1 L (STP)/min. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 1. Los gases reactantes son H<sub>2</sub>S y O<sub>2</sub>, y se usa N<sub>2</sub> para completar el caudal total. Para cuantificar H<sub>2</sub>S se utiliza un cromatógrafo de gases y un analizador en continuo con sensor UV para SO<sub>2</sub>. La incertidumbre de las medidas experimentales es de  $\pm 10$  ppm.

Tabla 1. Condiciones experimentales.

Exp.	H <sub>2</sub> S (ppm)	P (bar)	$\lambda$	t <sub>r</sub> (s)
1	465	20	1.09	4630/T(K)
2	505	10	1.05	2315/T(K)
3	520	1.6	0.96	370/T(K)
4	500	20	5.98	4630/T(K)
5	533	10	5.48	2315/T(K)
6	525	1.6	5.65	370/T(K)

## Modelo cinético

Los resultados experimentales se analizan mediante un modelo cinético que se resuelve con el software Chemkin-Pro, utilizando el modelo de flujo pistón. El mecanismo base usado puede encontrarse en detalle en [2], el cual ha sido actualizado con un sub-mecanismo para la conversión de H<sub>2</sub>S de la bibliografía [3], y que incluye especies como SH, OH y HO<sub>2</sub>, de importancia en el sistema de oxidación de sulfuro de hidrógeno. Este mecanismo ha sido modificado recientemente, incluyendo una nueva reacción propuesta de acuerdo a estudios teóricos, obteniendo resultados muy satisfactorios a presión atmosférica y para diferentes concentraciones de oxígeno.

## Resultados

Los resultados mostrados en las Figuras 1 y 2 (exps. 1-6) representan la conversión de  $\text{H}_2\text{S}$  frente a la temperatura para diferentes presiones (20, 10 y 1.6 bar), en condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) (Figura 1) y condiciones oxidantes ( $\lambda=6$ ) (Figura 2). Comparando ambas figuras, se puede observar que un aumento de la concentración de oxígeno desplaza a menores temperaturas el comienzo de reacción de la conversión de  $\text{H}_2\text{S}$  para todas las presiones, con una caída más abrupta de la concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  en condiciones oxidantes. Similar efecto se observa para ambas estequiometrías al aumentar la presión, con mayores diferencias de 1.6 a 10 bar que de 10 a 20 bar. En este caso, hay que considerar que un aumento de presión supone un aumento del tiempo de residencia del gas, Tabla 1. El  $\text{H}_2\text{S}$  se oxida completamente a  $\text{SO}_2$  bajo todas las condiciones estudiadas. El balance de azufre ( $\text{H}_2\text{S}+\text{SO}_2$ ) se mantuvo cerca del 100% en todos los experimentos ( $\pm 5\%$ ). El modelo simula bien los casos correspondientes a presión cercana a la atmosférica. A altas presiones, el modelo predice bien las tendencias pero requiere de algún cambio para ajustarse correctamente a los datos experimentales.

## Conclusiones y trabajo futuro

Los experimentos de oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  de este trabajo muestran una clara influencia de la concentración de oxígeno y la presión sobre la temperatura de inicio de reacción. Esto último debe

ser confirmado en futuros experimentos, para ver si es debido al efecto del tiempo de residencia o a que se deben incluir reacciones importantes a altas presiones. El modelo ajusta bien las tendencias de oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$ , sobre todo a presión atmosférica, aunque a altas presiones requiere mejoras para simular adecuadamente los datos experimentales.

## Agradecimientos

Los autores quieren expresar su gratitud al Gobierno de Aragón y al Fondo Social Europeo (grupo GPT), y a MINECO y FEDER (Proyecto CTQ2015-65226) por la financiación concedida. Juan Manuel Colom agradece a MINECO por la beca predoctoral (Beca BES-2016-076610).

## REFERENCIAS

- [1]. HAMMER, G., LÜBCKE, T., KETTNER, R., PILLARELLA, M.R., RECKNAGEL, H., COMMICHAU A., NEUMANN, H.J., PACZYNSKA-LAHME, B. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2012, vol. 23, Wiley-VCH, Weinheim, p. 740.
- [2]. ABIÁN, M., MILLERA, Á., BILBAO, R., ALZUETA, M.U. *Impact of  $\text{SO}_2$  on the Formation of Soot from Ethylene Pyrolysis*. *Fuel*. 2005, 159, 550-558.
- [3]. SONG, Y., HASHEMI, H., CHRISTENSEN, J.M., ZOU, C., HAYNES, B.S., MARSHALL, P., GLARBORG, P. *Exploratory Flow Reactor Study of  $\text{H}_2\text{S}$  Oxidation at 30-100 Bar*. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2017, 49, 37-52.

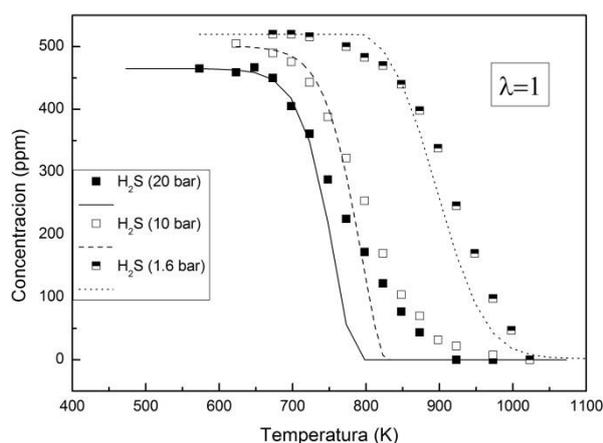


Figura 1: Conversión de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) frente a la temperatura para condiciones estequiométricas ( $\lambda=1$ ) a diferentes presiones (exps. 1-3).

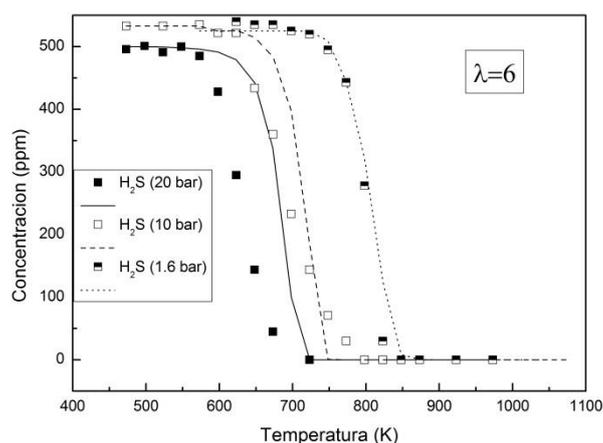


Figura 2: Conversión de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) frente a la temperatura para condiciones oxidantes ( $\lambda=6$ ) a diferentes presiones (exps. 4-6).