ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 8, с. 1200–1206

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВА

УДК 541.127+543.98

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА СЕРНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

© 2023 г. П. С. Гукасян[a],*, Э. М. Макарян[a],, А. А. Арутюнян[a], А. Г. Давтян[a]**

[a] *Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА 0014, Ереван, Армения*

**e-mail: petros@ichph.sci.am*

***e-mail: makaryan@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.10.2022 г.
После доработки 07.12.2022 г.
Принята к публикации 27.02.2023 г.

Экспериментально исследован и методом математического моделирования проанализирован механизм брутто-реакции взаимодействия сернистого ангидрида с водородом $4H_2 + 2SO_2 \rightarrow S_2 + 4H_2O$, при температурах 623, 673, 723 и 773 K и давлении 198 Торр. Установлено, что она является цепной реакцией окисления водорода диоксидом серы, в результате которой образуется молекулярная сера (S_2). Этот процесс характеризуется отрицательным значением свободной энергии Гиббса $\Delta G_{723} = -49.950$ ккал/моль. Различными методами квантовой химии исследована поверхность потенциальной энергии системы (HOSO + HOSO) и определены термодинамические параметры реакции $HOSO + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O$. Рассмотрен новый механизм реакции, дополненный элементарными актами. Установлено, что есть хорошее согласие между значениями энергии активации, определенным экспериментально и рассчитанным по данным, полученным численным кинетическим анализом.

Ключевые слова: сера, сернистый ангидрид, цепная реакция, кинетический анализ

DOI: 10.31857/S0044453723080083, **EDN:** QUVYUB

Механизм превращения сернистого ангидрида, находится в поле внимания исследователей, так как при горении топлива в отходящих газах содержится сернистый ангидрид. Причиной этого является то, что сера и многие ее соединения, практически, присутствуют во всех ископаемых горючих веществах: природном газе, нефти, угле, поэтому одним из компонентов вредных выбросов цветной металлургии и теплоэлектростанций является сернистый ангидрид [1]. Обнаружено также ее присутствие в атмосфере и показано ее влияние на наземный углеродный цикл [2, 3]. В работе [4], уточнены ранее полученные ИФА им. А.М. Обухова РАН (КМ ИФА РАН) результаты климатической модели, с учетом влияния сернистого газа в атмосфере на наземный углеродный цикл. Ввиду недоступности данных о приземной концентрации SO_2, она была определена по данным о приземной концентрации сульфатов с использованием статистической модели, по методике RAMS-CMAQ. Полученные в работах [2–4] данные, показывают наиболее значимое влияние SO_2 на характеристики наземного углеродного цикла в зависимости от влагосодержания атмосферы. Проблема утилизации диоксида серы в настоящее время очень актуальна [1, 4] и необходим поиск новых рациональных путей химического превращения его в безвредные соединения: легко улавливаемые серный ангидрид и свободную серу [1, 4].

В работе [5] показано, что добавки SO_2 оказывают ингибирующее воздействие на процессы высокотемпературного горения водорода и углеводородов. В работе [6] однозначно установлено, что, в области максимальной скорости окисления пропана, при $T = 623$ K концентрация пероксидных радикалов, ответственных за разветвление цепей, достигает 10^{13} частиц/см^3, а в зоне стабилизированного холодного пламени более чем 10^{14} частиц/см^3.

На примере реакции окисления метана [7] протекающей при $T = 723$ K, показано, что добавки SO_2 превращаются в SO_3

$$SO_2 + RO_2 \rightarrow SO_3 + RO. \quad (1)$$

Этот процесс оказывает ускоряющее воздействие на развитие самого цепного процесса, так как малоактивные пероксидные радикалы превращаются в более активные радикалы RO, которые продолжают развитие цепей в реакциях окисления метана. При окислении водорода кислоро-

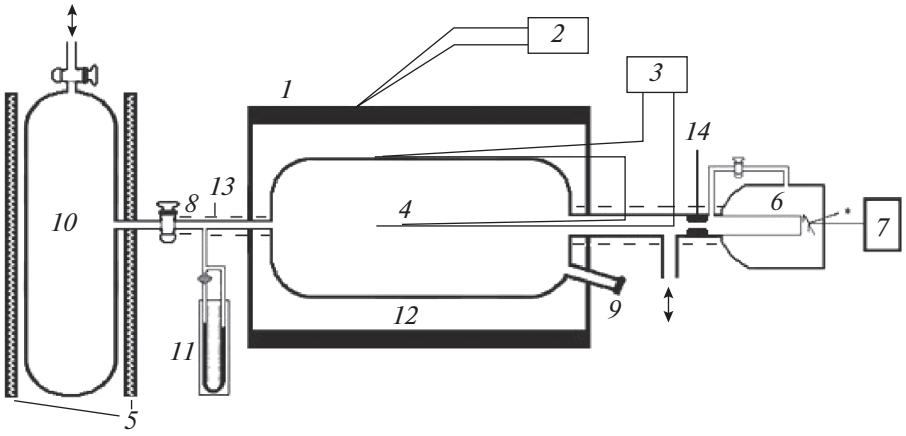


Рис. 1. Схема экспериментальной установки : *1* – электропечь, *2* – регулятор температуры, *3* – система автоматической регистрации саморазогрева (ΔT) с помощью дифференциальной термопары, *4* – реактор, *5* – защитная сетка, *6* – мембранный манометр, *7* – линейка, на которой наблюдали изменение давления (ΔP), *8* – кран подачи реагентов, *9* – штуцер для взятия пробы из реактора, *10* – объем с реагирующей смесью, *11* – манометр, *12* – нагреватель, *13* –нагреватель и теплоизолятор коммуникаций, *14* – капилляр.

дом, вблизи второго предела, добавка SO_2 в реагирующую смесь, также оказывает ускоряющее воздействие на развитие окислительного процесса [8]:

$$SO_2 + HO_2 \rightarrow SO_3 + OH. \quad (2)$$

В этом случае менее активные гидропероксидные радикалы переходят в более активные радикалы OH.

В работе [9] изучена реакция взаимодействия водорода с диоксидом серы. Предполагается, что в результате реакции образуется элементарная сера (S) и вода. Авторы рассматривали брутто реакцию:

$$2H_2 + SO_2 \rightarrow S + 2H_2O. \quad (3)$$

Однако такая брутто-реакция протекать не может, так как для этой реакции $\Delta H_{298} = 22.250$ ккал/моль и она характеризуется положительным значением свободной энергии Гиббса $\Delta G_{673} = 15.850$ ккал/моль. Исходя из этого, нами, предложена другая брутто-реакция $4H_2 + 2SO_2 \rightarrow S_2 + 4H_2O$.

Расчет, термодинамических параметров данной реакции показывает, что $\Delta H_{298} = -24.250$ ккал/моль и она характеризуется отрицательным значением свободной энергии Гиббса $\Delta G_{673} = -21.800$ ккал/моль. Протекание такой реакции подтверждено экспериментально [10].

Утилизации SO_2 посвящены работы с использованием различных методов исследований [1, 11–15].

Исходя, из вышесказанного, в данной работе поставлена задача, изучить реакцию взаимодействия водорода с диоксидом серы при различных температурах в замкнутом реакторе, где во время опыта полностью исключается конденсация продуктов реакции вне реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для обеспечения воспроизводимых результатов, реактор первоначально промывался 10%-ным раствором плавиковой кислоты, с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой. После каждого эксперимента реактор продувался потоком газообразного азота для удаления серы, адсорбированной на поверхности реактора. Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в кварцевом цилиндрическом реакторе ($d = 8$ см, $l = 16$ см) со смесью $H_2 : SO_2 = 2 : 1$, которая заранее готовилась в перепускном объеме. Смесь во время опытов под нужным давлением быстро (одним импульсом) подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Реактор обогревался электропечью. Точность поддержания температуры составляла 1–2°C. За реакцией следили, как по изменению общего давления (ΔP), так и по расходу реагентов.

Кинетические закономерности изменения общего давления были изучены с помощью мембранного манометра.

Схема реактора представлена на рис. 1. С целью исключения конденсации продуктов реакции вне реактора, коммуникации связывающие реактор с установкой, подогревались до 370 K (рис. 1, *13*).

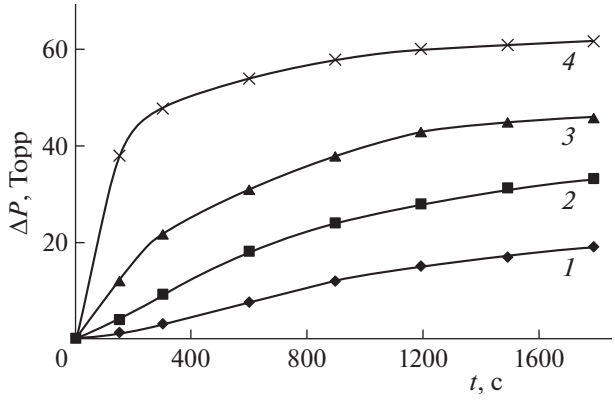


Рис. 2. Изменение давления ($\Delta P = p_0 - p_\tau$) во времени, при температурах: 623 (*1*), 673 (*2*), 723 (*3*) и 773 K (*4*), (состав газовой смеси $H_2 : SO_2 = 2 : 1$, $p = 198$ Торр), где p_0 – начальное давление, а p_τ – давление при времени τ.

У выхода из реактора, с целью улавливания продукта реакции: серы и изучения его структуры, в двух частях коммуникации вставлялась специальная таблетка из мелкодисперсного силикагеля. В первой части температура таблетки составляла 373 K, а во второй части 300 K.

Анализ водорода и сернистого газа выполнялся по ходу опыта путем отбора проб из реактора через специальный штуцер – пробоотборник. Хроматографический анализ водорода и SO_2 проводился на разделительных колонках, заполненных адсорбентами PorapakQ и Reoplex-400 соответственно. Газ-носитель – гелий, (длина колонки 2 м, диаметр 2 мм, температура 433 K). Рентгенофазовый анализ серы проводился на дифрактометре “ДРОН-0.5”

Проводился численный кинетический анализ рассматриваемого механизма цепной реакции взаимодействия диоксида серы с водородом [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опыты проводились со смесью состава $H_2 : SO_2 = 2 : 1$ в статических условиях при исходном давлении $p = 198$ Торр и при температурах $T = 623, 673, 723, 773$ K. Хроматографический анализ водорода и сернистого газа показывает, что расход реагентов при $T = 773$ K превышает 90%.

Опыты показали, что после напуска реагирующей смеси в предварительно нагретый реактор давление постепенно уменьшалось.

На рис. 2 приведены экспериментально полученные кривые зависимости изменения давления от времени. Значения скоростей рассчитаны по изменению давления в начальных стадиях процесса по данным рис. 2, и они являются максимальными.

На рис. 3 представлена зависимость максимальных скоростей реакции, от температуры. Видно, как и следовало ожидать, наблюдается экспоненциальная зависимость. На том же рис. 3 (в левом верхнем углу) представлена зависимость логарифма скорости от обратной величины температуры, по которой рассчитывалось значение эффективной энергии активации.

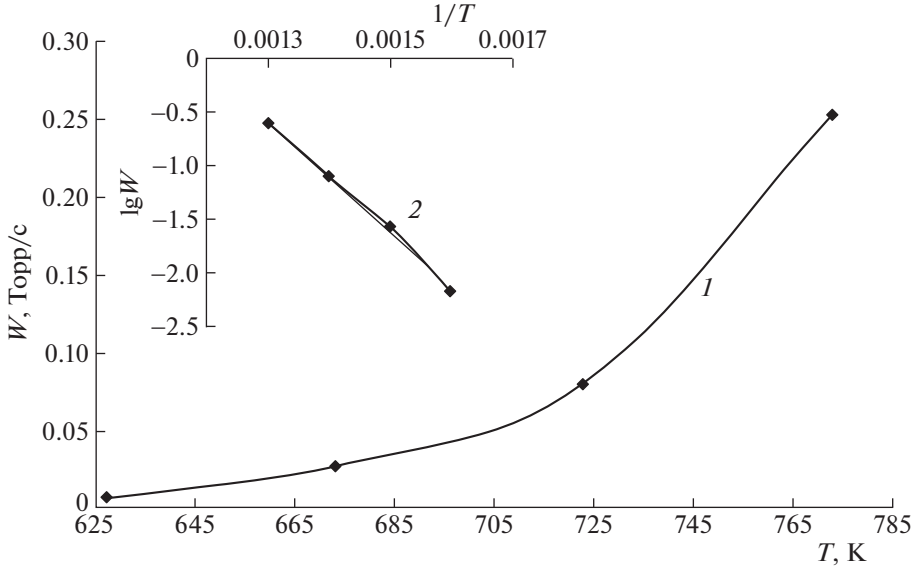


Рис. 3. Зависимости максимальных скоростей реакции от температуры (*1*) и логарифма скорости от обратной величины температуры (*2*).

Таблица 1. Термодинамические и кинетические характеристики элементарных реакций SO_2 с водородом

№	Реакции	ΔH_{298},	ΔG_{773},	$K = AT^n\exp(-E/(RT))$			Литература
		кал/моль		A, моль см с K	n	E, кал/моль	
1	$H_2 + SO_2 \rightarrow HOSO + H$	62000	59500	2.24×10^{12}	0.0	47000.0	[10]
2	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	−42300	−25800	5.31×10^{8}	1.59	2470.0	[17]
3	$HOSO + M \rightarrow SO + OH + M$	72230	46900	3.01×10^{22}	0.0	0.0	[18]
4	$HOSO + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O$	−5.230	−25.231	2.20×10^{13}	0.0	2550	
5	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	−14600	−12300	2.20×10^{13}	0.0	5200.0	[19]
6	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	−6400	−1700	1.21×10^{11}	0.0	0.0	[20]
7	$S + SO \rightarrow S_2 + O$	25000	24000	1.01×10^{12}	0.0	29000.0	
8	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	1500	230	4.78×10^{4}	2.67	6300.0	[21]
9	$S \rightarrow 0.5S_2$	−50900	−40540	5.01×10^{0}	0.0	0.0	
10	$OH+ \rightarrow 0.5H_2O_2$	−25200	−18500	5.01×10^{0}	0.0	0.0	

Рассчитано значение энергии активации, которая равна 24.5 ккал/моль. Элементарные реакции рассматриваемого цепного механизма превращения смеси SO_2 с водородом, включая предполагаемые реакции зарождения, продолжения и гибели цепей приведены в работе [10]. Нами эта схема дополнена новой реакцией (табл. 1):

$$HOSO + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O. \qquad (4)$$

Возможность протекания этой реакции оправдывается тем, что частицы HOSO достаточно устойчивы к распаду и в силу этого, вероятны их квадратичные столкновения, что приводит к образованию активной частицы SO.

Такой канал превращения HOSO характеризуется значениями

$$\Delta H_{298} = -5.230 \text{ ккал/моль}$$
$$\text{и} \quad \Delta G_{773} = -25.231 \text{ ккал/моль.}$$

Данных по константе скорости реакции (4) (табл. 1) в литературе не нашлось, поэтому нами для получения дополнительной информации о механизме квадратичного взаимодействия HOSO и возможности протекания реакции $HOSO + HOSO \rightarrow SO_2 + SO + H_2O$, а также о ее термохимических параметрах, были проведены квантово-химические исследования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы HOSO + + HOSO.

Локализация реагентов, интермедиатов и продуктов реакции (4) (табл. 1) на ППЭ проводилась гибридным методом теории функционала плотности (DFT) B3LYP [22]. B3LYP является сочетанием обменно-корреляционного функционала B3 (3-параметрический функционал Беке) и корреляционного функционала LYP (Ли, Янга и Парра) и учитывает эффекты обменного и корреляционного взаимодействия электронов. Поскольку наиболее серьезные ошибки в квантово-химических расчетах возникают из-за усечения набора базисных функций, то для получения более точных значений энергетических параметров локализованных экстремумов проведены расчеты композитным методом CBS-QB3 [23], в многоуровневую расчетную схему которого заложена экстраполяция к полному базисному набору. Для более полного учета эффекта электронной корреляции, дополнительно были проведены исследования *ab initio* методом MP2 [24]. Теория возмущений Меллера–Плессе была одной из первых пост-хартри-фоковских процедур, примененной квантовыми химиками для учета электронной корреляции. Если для системы невозможно получить точного решения, то задача делится на точно решаемую упрощенную часть и возмущающую, т.е. применяется аппарат теории возмущений. На сегодняшний день теория возмущений Меллера–Плессе 2-го порядка (MP2) остается наиболее используемой в ряду методов расчета корреляционной энергии.

Расчеты проводились с помощью программы Gaussian16 [25] для $T = 298.15$ K и $P = 1$ атм. Для визуализации молекулярных структур использовалась программа Gauss View 6.0 [26].

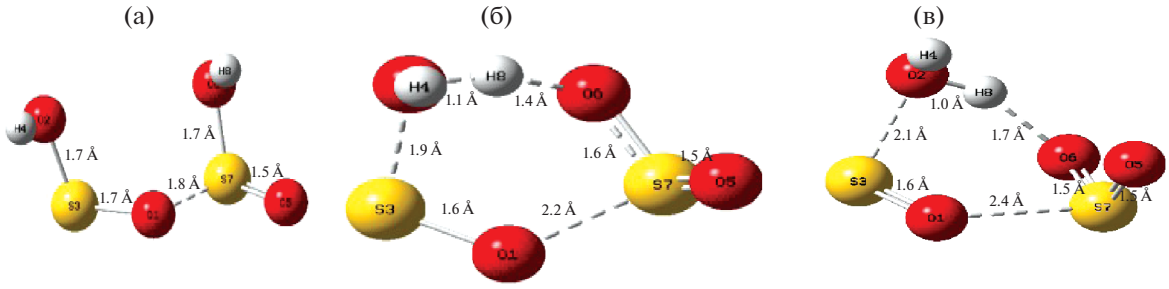


Рис. 4. Пространственные структуры, полученные методом B3LYP/Aug-CC-pVDZ; а – комплекс [HOSO·HOSO], б – переходное состояние реакции [HOSO·HOSO] → [SO2·SO·H2O], в – комплекс [SO2·SO·H2O].

Результаты исследований указывают на то, что на начальном этапе процесса происходит взаимодействие двух молекул HOSO с образованием комплексного продукта [HOSO·HOSO] с энтальпией реакции $\Delta H = -21.68$ ккал/моль (рис. 4а).

Далее, через переходное состояние (TS) (рис. 4б) с энергией активации $E = 11.45$ ккал/моль образуется комплекс $[SO_2 \cdot SO \cdot H_2O]$ (рис. 4в). По результатам расчетов методом MP2/Aug-CC-pVDZ, построена диаграмма энтальпии, отражающая энергетический путь реакции (4) (рис. 5).

Исследование ППЭ показало, что присоединение $SO_2 + SO + H_2O$ с образованием комплекса $[SO_2 \cdot SO \cdot H_2O]$ происходит с энергией активации $E = 0$ ккал/моль, поэтому энергия активации реакции равна тепловому эффекту реакции $[SO_2 \cdot SO \cdot H_2O] \rightarrow SO_2 + SO + H_2O$ и равна 2.55 ккал/моль.

Анализ результатов исследований методом MP2/Aug-CC-pVDZ указывает на то, что реакция

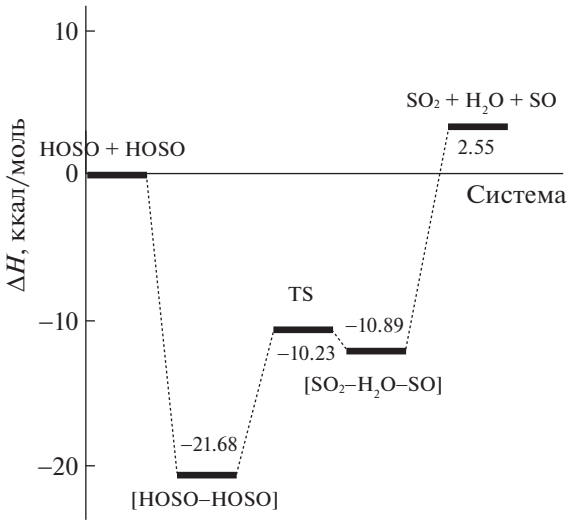


Рис. 5. Диаграмма, описывающая сечение ППЭ системы HOSO + HOSO, соответствующее реакции (4), полученная методом MP2/Aug-CC-pVDZ.

(4) (табл. 1) может протекать с энергией активации $E = \Delta H = 2.55$ ккал/моль.

Учитывая, что, основное состояние монооксида серы триплетное ($SO^{(3)}$), нами были рассчитаны также ΔH и ΔG реакции $HOSO + HOSO \rightarrow SO_2 + SO^{(3)} + H_2O$ различными методами, значения которых приведены в табл. 2.

На основании полученных данных, были подобраны кинетические параметры реакции (4), и после этого схема модели процесса, приведенная в работе [10] была дополнена новой, выше указанной, реакцией (см. табл. 1).

В ней же представлены известные в литературе данные по константам скоростей остальных элементарных реакций.

Кинетический анализ выполнялся численным методом с помощью программы SENKIN: CHEMKIN-II [16], для условий, соответствующих условиям эксперимента.

Применив данные полученные методом численного анализа по кинетике изменения общего давления при различных температурах, рассчитано значение эффективной энергии активации процесса взаимодействия водорода с сернистым газом. Оно оказалось равным 28.5 ккал/моль. Согласие между теоретически рассчитанным и экспериментально полученным значением эффективной энергии активации процесса является приемлемым.

Как выше отмечалось, у выхода из реактора были поставлены специальные таблетки, изготовленные из мелкодисперсного силикагеля, для улавливания продукта реакции – серы. Проведен рентгенофазовый анализ серы, осажденной на таблетках (300 K, кривая *2*) и (373 K кривая *3*), рентгенограммы которых представлены на рис. 6. Для сравнения на этом же рисунке представлена рентгенограмма табличного стандартного образца серы – кривая *1*.

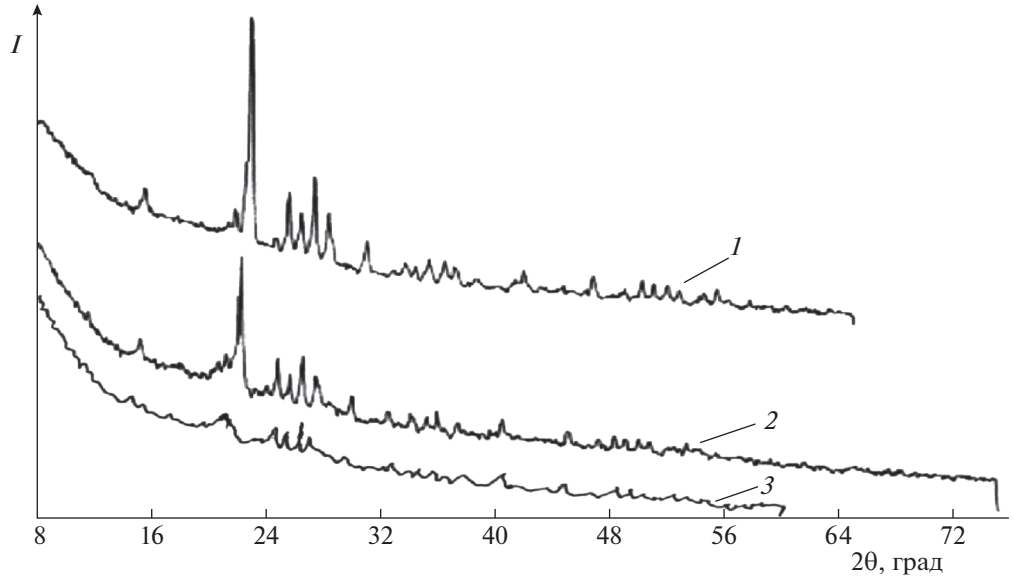


Рис. 6. Рентгенограммы образцов серы; *1* – стандартный образец “Supelco, analytical standard”, *2* – осажденный при 300 K, и *3* – осажденный при 373 K образцы серы.

Полученные данные показывают, что сера осажденная прямо из горячей зоны на таблетке при 373 K, имеет аморфную структуру (кривая *3*), оно со временем практически не меняется. Другая картина наблюдается в случае, когда сера осаждена на таблетке при 300 K, она имеет кристаллическую структуру (кривая *2*).

ВЫВОДЫ

Полученными экспериментальными данными и теоретическим расчетным методом установлено, что значение эффективной энергии активации неразветвленного цепного процесса окисления водорода диоксидом серы, находится в пределах 24.5–28.3 ккал/моль.

Установлено, что образуется молекулярная сера (S_2) и в зависимости от температуры осаждения может иметь аморфную или кристаллическую структуру.

Таблица 2. Значения ΔH и ΔG реакции рассчитанные методами B3LYP/Aug-CC-pVDZ, MP2/Aug-CC-pVDZ и CBS-QB3

Метод	$-\Delta H$	$-\Delta G$
	ккал/моль	
B3LYP/Aug-CC-pVDZ	2.27	9.79
MP2/Aug-CC-pVDZ	20.23	29.18
CBS-QB3	10.92	18.95

Различными методами квантовой химии рассчитаны термохимические параметры реакции $HOSO + HOSO \rightarrow SO + SO_2 + H_2O$, которая приводит к образованию, продолжающей цепь активной частицы SO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник компании // Норникель 2017 г.
2. *Елисеев А.В.* // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 6. С. 673.
3. *Елисеев А.В., Чжан М., Гизатуллин Р.Д., Алтухова А.В.* // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2019. Т. 55. № 1. С. 41.
4. *Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Яшкин С.А. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. С. 469.
5. *Rasmusen G.L., Glarborg P., Marshal P.* // Proc. Combustion Inst. 2007. V. 31. P. 339.
6. *Гукасян П.С.* // Хим. журн. Армении. 2009. Т. 61. № 3–4. С. 303.
7. *Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.* // Хим. журн. Армении. 2006. V. 59. № 4. P. 35.
8. *Mantashyan A.A.* // Rus. J. of Physical Chemistry A. 2021. V. 15. № 1. P. 233.
9. *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аракелян Л.С.* // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 2. С. 3.
10. *Гукасян П.С., Макарян Э., Давтян А., Арутюнян А.* // Хим. журн. Армении. 2022. Т. 75. № 1. С. 3.
11. *Han G.B., Park N.-K., Lee T.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 23. P. 10307.
12. *Ishiguro A., Lio X., Nakajima T.* // J. Catal. 2002. V. 206. № 1. P. 159.
13. *Zhu T., Draher A., Flytzani-Stephanopoulos M.* // Appl. Catal. B: Environ. 1999. V. 21. P. 103.

14. *Han G.B., Park N.-K., Yoon S.H., Lee T.J.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 14. P. 4658.
15. *Weigang Wang, Mingyuan Liu, Tiantian Wang & andere* // Nature Communications. 2021. V. 10. P. 1.
16. *Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A.* SENKIN: A FORTRAN-Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis // Sandia Nat. Lab. Rep. SAND-87-8248. Livermore, CA, 1987. Available at: http: www.osti.gov/scitech/biblio/5371815.
17. *Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 2996.
18. *Stickel R.E., Chin M., Daykin E.P. et al.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 13653.
19. *Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G.* // Symp. Int. Combust. Proc. 1973. V. 14. P. 107.
20. *Schofield K.* // J. Phys. Chem. Ref. Data.1973. V. 2. P. 25.
21. *Sutherland J.W., Michael J.V., Pirraglia A.N. et al.* // Symp. Int. Combust. Proc. 1988. Issue 1. V. 21. P. 929.
22. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
23. *Montgomery J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., & Petersson G. A.* // Ibid. 2000.V. 112 (15). P. 6532.
24. *Frisch M.J., Head-Gordon M., and Pople J.A.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. P. 275. https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D
25. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 16, Revision C.01.Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
26. *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* Gauss View Version 6. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS. 2016.