

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

^aИнститут 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 $4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, при температурах 623, 673, 723 и 773 К 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 ($\text{HOSO} + \text{HOSO}$) и определены термодинамические параметры реакции $\text{HOSO} + \text{HOSO} \rightarrow \text{SO} + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. 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

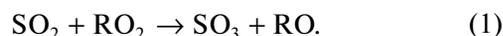
DOI: 10.31857/S0044453723080083, EDN: QUVYUB

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 необхо-

дим 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 $T = 623$ К концентрация пероксидных радикалов, ответственных за разветвление цепей, достигает 10^{13} частиц/см³, а в зоне стабилизированного холодного пламени более чем 10^{14} частиц/см³.

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



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-

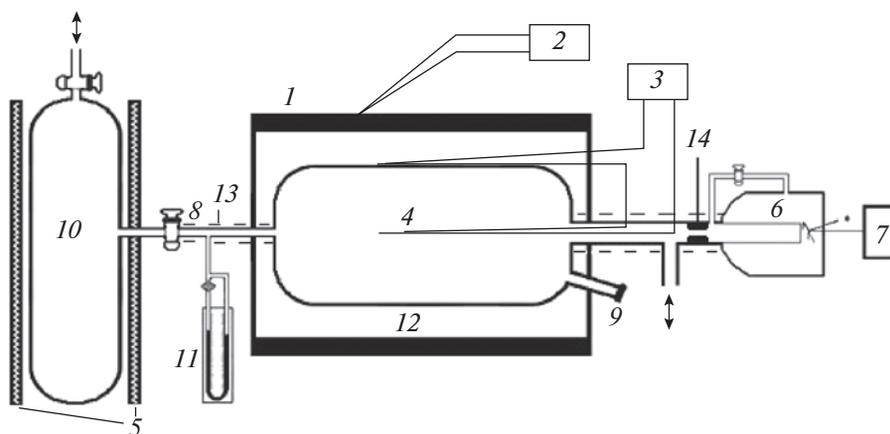
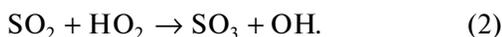


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – электропечь, 2 – регулятор температуры, 3 – система автоматической регистрации саморазогрева (ΔT) с помощью дифференциальной термопары, 4 – реактор, 5 – защитная сетка, 6 – мембранный манометр, 7 – линейка, на которой наблюдали изменение давления (ΔP), 8 – 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]:



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:



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 $4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

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 $\text{H}_2 : \text{SO}_2 = 2 : 1$, 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 $1\text{--}2^\circ\text{C}$. 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 К (рис. 1, 13).

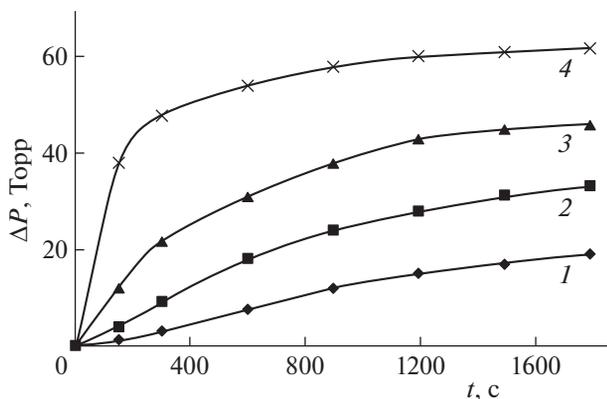


Рис. 2. Изменение давления ($\Delta P = p_0 - p_\tau$) во времени, при температурах: 623 (1), 673 (2), 723 (3) и 773 К (4), (состав газовой смеси $\text{H}_2 : \text{SO}_2 = 2 : 1$, $p = 198$ Торр), где p_0 – начальное давление, а p_τ – давление при времени τ .

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 К, а во второй части 300 К.

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 колон-

ки 2 м, диаметр 2 мм, температура 433 К). 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 $\text{H}_2 : \text{SO}_2 = 2 : 1$ в статических условиях при исходном давлении $p = 198$ Торр и при температурах $T = 623, 673, 723, 773$ К. Хроматографический анализ водорода и сернистого газа показывает, что расход реагентов при $T = 773$ К 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.

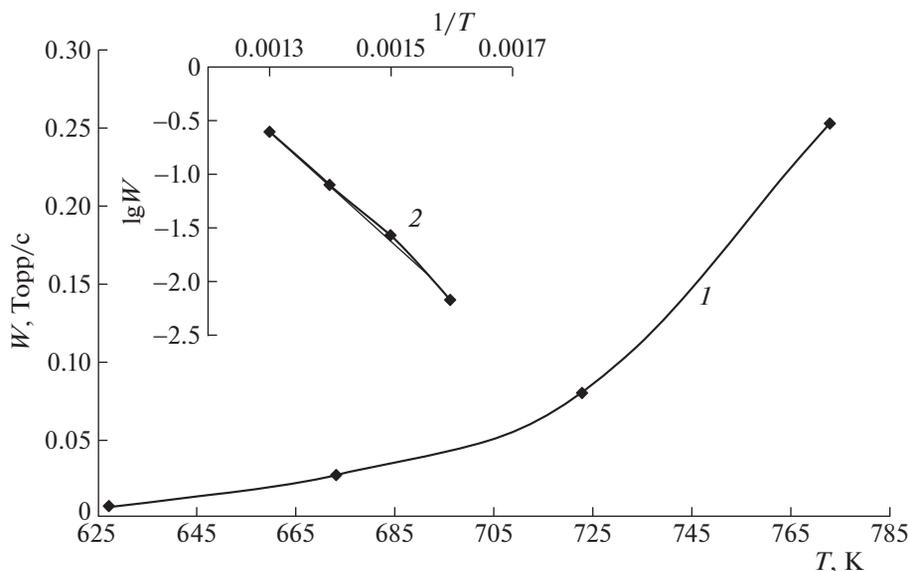


Рис. 3. Зависимости максимальных скоростей реакции от температуры (1) и логарифма скорости от обратной величины температуры (2).

Таблица 1. Термодинамические и кинетические характеристики элементарных реакций SO₂ с водородом

№	Реакции	ΔH_{298} ,	ΔG_{773} ,	$K = AT^n \exp(-E/(RT))$			Литера- тура
		ккал/моль		A , моль см с К	n	E , ккал/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 SO₂ с водородом, включая предполагаемые реакции зарождения, продолжения и гибели цепей приведены в работе [10]. Нами эта схема дополнена новой реакцией (табл. 1):



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

$$\Delta H_{298} = -5.230 \text{ ккал/моль}$$

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

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 термодинамических 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 $T = 298.15 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$. Для визуализации молекулярных структур использовалась программа Gauss View 6.0 [26].

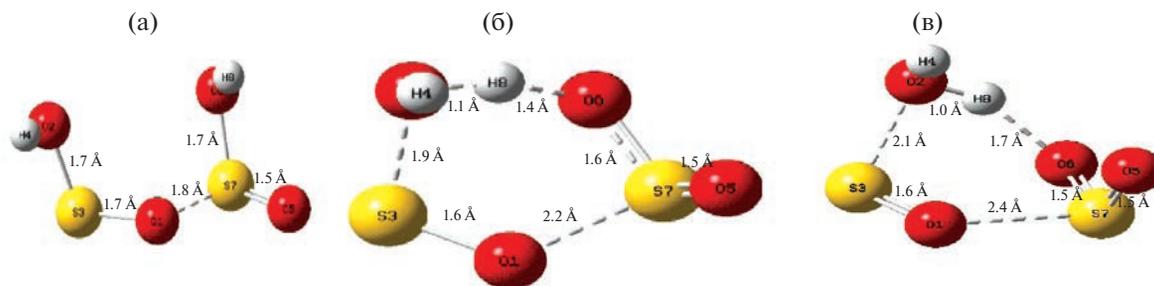


Рис. 4. Пространственные структуры, полученные методом B3LYP/Aug-CC-pVDZ; а – комплекс [HOSO·HOSO], б – переходное состояние реакции [HOSO·HOSO] → [SO₂·SO·H₂O], в – комплекс [SO₂·SO·H₂O].

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 [SO₂·SO·H₂O] (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 SO₂ + SO + H₂O с образованием комплекса [SO₂·SO·H₂O] происходит с энергией активации $E = 0$ ккал/моль, поэтому энергия активации реакции равна тепловому эффекту реакции [SO₂·SO·H₂O] → SO₂ + SO + H₂O и равна 2.55 ккал/моль.

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

(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 → SO₂ + SO⁽³⁾ + H₂O 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 К, кривая 2) и (373 К кривая 3), рентнограммы которых представлены на рис. 6. Для сравнения на этом же рисунке представлена рентнограмма табличного стандартного образца серы – кривая 1.

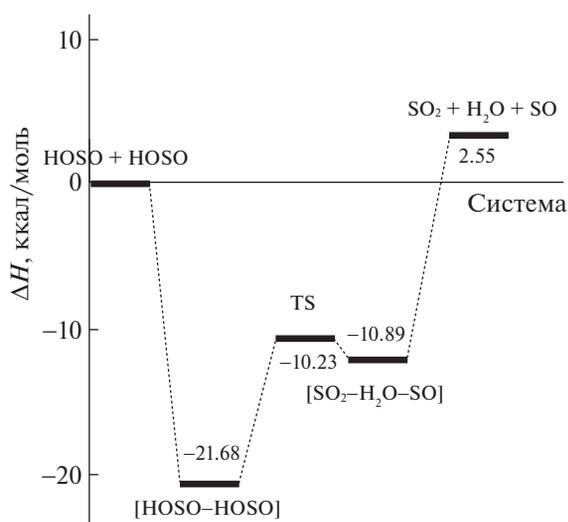


Рис. 5. Диаграмма, описывающая сечение ППЭ системы HOSO + HOSO, соответствующее реакции (4), полученная методом MP2/Aug-CC-pVDZ.

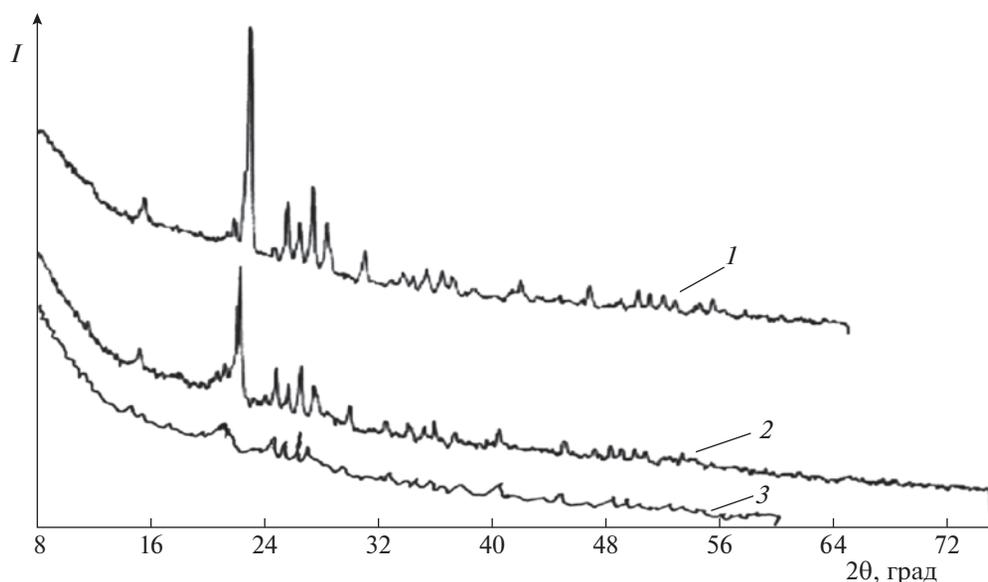


Рис. 6. Рентгенограммы образцов серы; 1 – стандартный образец “Supelco, analytical standard”, 2 – осажденный при 300 К, и 3 – осажденный при 373 К образцы серы.

Полученные данные показывают, что сера осажденная прямо из горячей зоны на таблетке при 373 К, имеет аморфную структуру (кривая 3), оно со временем практически не меняется. Другая картина наблюдается в случае, когда сера осаждена на таблетке при 300 К, 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 термодимические 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. Rasmussen G.L., Glarborg P., Marshal P. // Proc. Combustion Inst. 2007. V. 31. P. 339.
6. Лукасян 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. Лукасян 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](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. Semicem Inc., Shawnee Mission, KS. 2016.