

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 75, №1, 2022 Chemical Journal of Armenia

УДК 541.127+543.98
DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.1-27

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРНИСТОГО
АНГИДРИДА С ВОДОРОДОМ

П.С. ГУКАСЯН, Э.М. МАКАРЯН, А.А. АРУТЮНЯН и А.Г. ДАВТЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА
0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2,
E-mail: petros@ichph.sci.am

Поступило 19.11.2021

Экспериментально изучена реакция взаимодействия сернистого ангидрида с водородом в интервале температур 670-723К при давлении 150 Торр. Методом математического моделирования анализирован механизм брутто реакции $4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. В результате которой образуется молекулярная сера (S_2). Этот процесс характеризуется отрицательным значением свободной энергии Гиббса $\Delta G_{723}^0 = -49,950 \text{ ккал/моль}$. Предложен новый механизм реакции. Методом (DFT-B3LYP) теории функционала плотности определены термодинамические параметры элементарной реакции взаимодействия атомарной серы с монооксидом серы. Численный кинетический анализ предложенного механизма находится в хорошем согласии с результатами экспериментальных данных.

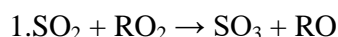
Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылок 22.

ВВЕДЕНИЕ

Сера и некоторые её соединения присутствуют во всех ископаемых горючих веществах: природном газе, нефти, угле. При горении этих соединений в отходящих газах содержится сернистый ангидрид, который является одним из компонентов вредных выбросов цветной металлургии [1], в связи с тем, что в добываемой и перерабатываемой руде присутствует связанная сера. Обнаружено также её присутствие в атмосфере и показано её влияние на наземный углеродный цикл [2].

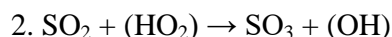
Проблема утилизации диоксида серы в настоящее время очень актуальна [1, 3] и необходим поиск новых рациональных путей химического превращения его в безвредные соединения: легко улавливаем-

мые серный ангидрид и свободную серу [3]. В работах [4,5] однозначно установлено, что, при окислении углеводородов, образующиеся высокие концентрации пероксидных радикалов $\sim 10^{14} \text{ част}^{-1}$ способствуют превращению SO_2 в SO_3



Этот процесс оказывает ускоряющее воздействие на развитие самого цепного процесса, так как малоактивные пероксидные радикалы переводятся в более активные радикалы RO , которые продолжают развитие цепей в реакциях окисления пропана [5] и метана.

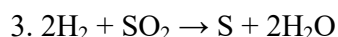
При окислении водорода кислородом, вблизи второго предела, добавка SO_2 в реагирующую смесь, также оказывает ускоряющее воздействие на развитие окислительного процесса [6]:



В этом случае менее активные гидропероксидные радикалы переходят в более активные радикалы OH . В работах [7,8] проведен кинетический анализ процесса химического превращения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода в режиме самовоспламенения. Путем численного анализа установлены основные элементарные реакции, которые ответственны за образование серы. Можно рассматривать следующую последовательность элементарных стадий: атомы водорода, образующиеся в цепной реакции окисления водорода, присоединяются к молекуле SO_2 по реакции $\text{H} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_2$, ($\Delta H = -42.300 \text{ ккал/моль}$. эта реакция экзотермическая и протекает практически при любых столкновениях), далее частица HSO_2 по реакции второго порядка распадается с образованием SO и OH , $\text{HSO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO} + \text{OH} + \text{M}$.

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:



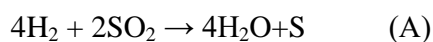
Однако такая брутто реакция протекать не может [8], так как для этой реакции $\Delta H_{298} = 22.250 \text{ ккал/моль}$ и характеризуется положительным значением свободной энергии Гиббса $\Delta G = 15.850 \text{ ккал/моль}$. Кроме того, при протекании реакции (3) в замкнутом объеме реактора не должно было наблюдаться изменение давления, так как все компонен-

ты реакции находятся в газообразном состоянии, и нет изменения количества частиц. Наблюдаемое в [9] падение давления, как справедливо отмечают авторы, связано с конденсацией некоторой доли паров воды в стеклянных коммуникациях, соединяющих ртутный манометр с реактором. При этом вместе с водой может происходить также конденсация SO_3 . Именно поэтому этот процесс необходимо изучать в условиях, полностью исключающих конденсацию продуктов вне реактора.

Реакция утилизации SO_2 различными методами является определяющим. Об этом свидетельствуют множество работ, выполненных различными авторами [10-13], с применением различных методов исследования.

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

На основе полученных экспериментальных данных такая брутто реакция взаимодействия водорода с диоксидом серы характеризуется отрицательным значением свободной энергии Гиббса ΔG . Поэтому, нами предложена новая брутто реакция:



для которой энергия Гиббса $\Delta G_{773} = -49,950 \text{ ккал/моль}$.

Численный кинетический анализ механизма процесса, которому соответствует брутто реакции (A) позволит расширить область знания по утилизации диоксида серы.

Экспериментальная часть

С целью получения воспроизводимых результатов реактор промывался 10%-ым раствором плавиковой кислоты, с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой. Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в кварцевом цилиндрическом реакторе (рис. 1) ($d=8 \text{ см}$, $l=16 \text{ см}$) со смесью $2\text{H}_2 + \text{SO}_2$, которая заранее готовилось в перепускном объеме. Смесью реагентов во время опытов под нужным давлением быстро (одним импульсом) подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Реактор обогревался электропечью. Точность поддержания температуры составляла 5 градусов. За реакцией следили, как по изменению давления (ΔP), так и по расходу реагентов. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью мембранного манометра. Схема реактора приведена на рис. 1. С целью, исключения конденсации продуктов

реакции вне реактора, коммуникации, связывающие реактор с установкой, подогревалась до 370К.

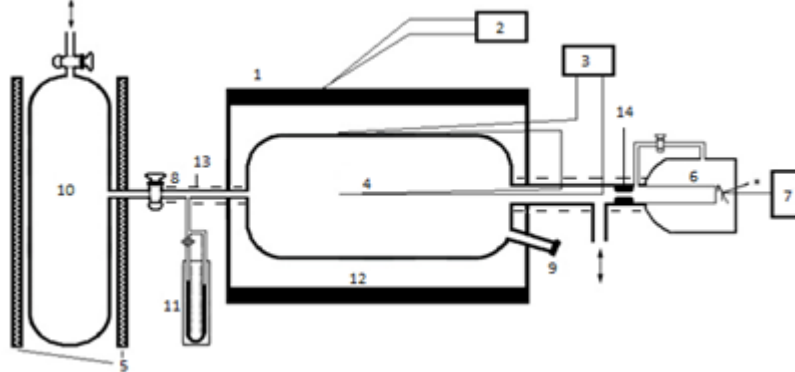


Рис. 1 - Схема экспериментальной установки

1 - электропечь, 2 - регулятор температуры, 3 – система автоматической регистрации саморазогрева (ΔT) с помощью дифференциальной термопары, 4 - реактор, 5 – защитная сетка, 6 - мембранный манометр, 7 - экран записи изменения давления (ΔP), 8-кран подачи реагентов, 9 - штуцер для взятия пробы из реактора, 10 - объем с предварительно перемешанной реагирующей смесью, 11 – манометр, 12 - нагреватель, 13 - теплоизолятор, 14 - капилляр.

Расход водорода и сернистого газа определялся периодически по ходу опыта путем отбора проб из реактора микрошприцем через специальный штуцер — пробоотборник. Шприц предварительно подогревался, чтобы избежать конденсации продуктов реакции на его поверхности. По ходу эксперимента проводился хроматографический анализ водорода и SO_2 на разделительных колонках, заполненных адсорбентами Porapak Q и Reoplex-400 соответственно. Газ носитель-гелий, (длина колонки 2м, диаметр 2мм, температура 433 К).

Наряду с экспериментом, выполнен численный кинетический анализ [14] рассматриваемого механизма цепной реакции взаимодействия диоксида серы с водородом. Методом (DFT-B3LYP) теории функционала плотности проводилось, также, определение термодинамических параметров элементарной реакции взаимодействия атомарной серы с SO .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты проводились со смесью состава $\text{H}_2:\text{SO}_2 = 2:1$ в статических условиях при исходном давлении $p=150\text{ Torr}$ и температуре $T=723\text{ K}$. После напуска реагирующей смеси в предварительно нагретый реактор давление постепенно уменьшалось. На рис. 2 приведены экспериментально полученные кинетические кривые зависимости давления от вре-

мени. Согласно стехиометрическому уравнению $4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ в результате полного превращения реагирующей смеси, давление в реакторе может уменьшиться в 1.2 раза, так как из шести молей получается 5, и все продукты реакции находятся в газообразном состоянии.

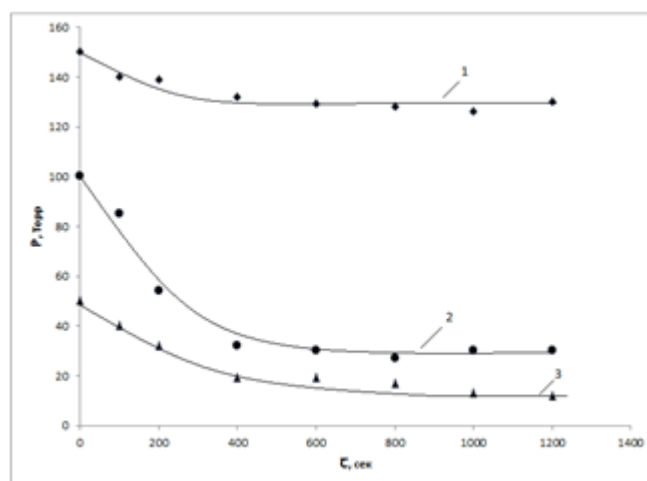


Рис. 2. Изменение общего давления реагирующей смеси во времени (кривая 1), парциального давления водорода, (кривая 2), и SO_2 (кривая 3), соответственно.

$T = 673\text{K}$, $p = 150 \text{ Torr}$, состав реагирующей смеси - $\text{H}_2:\text{SO}_2 = 2:1$

Из данных, приведённых на рис. 2, видно, что общее давление уменьшается на 18-20 Torr. При этом парциальное давление водорода уменьшается от 100 до 68, а парциальное давление SO_2 от 50 примерно до 14-15 Torr, соответственно. Расчёт показывает, что конверсия SO_2 в данных условиях достигает 71-72%.

Как уже, нами выше отмечалась, наряду с экспериментом, выполнен численный кинетический анализ предложенного механизма цепной реакции взаимодействия диоксида серы с водородом, соответствующий брутто реакции $4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Расчёт, термодинамических параметров данной реакции показывает, что $\Delta H_{298} = -24.250 \text{ ккал/моль}$. Она характеризуется отрицательным значением свободной энергии Гиббса $\Delta G_{673} = -21.800 \text{ ккал/моль}$. В силу этих обстоятельств данная реакция в наших условиях должно протекать самопроизвольно. Это показывают данные рис. 2.

Элементарные реакции рассматриваемого цепного механизма превращения смеси SO_2 с водородом, включая предполагаемые реакции зарождения, продолжения и гибели цепей приведены в таблице.

Таблица 1

**Термодинамические и кинетические характеристики
элементарных реакций**

№	Реакции	ΔH_{298} кал/моль	ΔG_{773} кал/моль	$K=AT^n \exp(-E/RT)$			Литера- тура
				A	n	E	
1	$H_2+SO_2 \rightarrow HSO_2+H$	64000	62200	$2.24 \cdot 10^{12}$	0.0	47000.0	15
2	$H+SO_2 \rightarrow HSO_2$	-42300	-25750	$5.31 \cdot 10^8$	1.59	2470.0	16
3	$HSO_2+M \rightarrow SO+OH+M$	71300	46900	$3.01 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0	17
4	$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$	-61100	-600 00	$2.20 \cdot 10^{13}$	0.0	5200.0	18
5	$SO+SO \rightarrow S+SO_2$	-6400	-1700	$1.21 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0	19
6	$S+SO \rightarrow S_2+O$	25000	24000	$1.01 \cdot 10^{12}$	0.0	29000.0	
7	$H_2+O \rightarrow OH+H$	1500	230	$4.78 \cdot 10^{04}$	2.67	6300.0	20
8	$S \rightarrow 0.5S_2$			$5.01 \cdot 10^0$	0.0	0.0	
9	$OH+ \rightarrow 0.5 H_2O_2$			$5.01 \cdot 10^0$	0.0	0.0	

* $K=AT^n \exp(-E/RT)$

В ней же представлены известные из литературы данные по константам скоростей отдельных элементарных реакций, а также предполагаемые значения для реакций гомогенного зарождения цепей. Кинетический анализ выполнялся численным методом с помощью программы SENKIN: CHEMKIN-II [14] для условий, соответствующих условиям эксперимента. Результаты численного анализа по кинетике изменения общего давления, и по уменьшению парциального давления водорода и сернистого газа, представлены на рис. 3. Видно, что уменьшение общего давления, по экспериментальным данным и по рассчитанной схеме составляет примерно 18-20 *Torr*. Это однозначно свидетельствует о том, что в условиях нашего эксперимента сера, в основном, образуется в молекулярном виде S_2 .

Сравнивая данные рис. 3 и рис. 2, можно отметить, что численный кинетический анализ предложенного механизма находится в хорошем согласии с результатами экспериментальных данных.

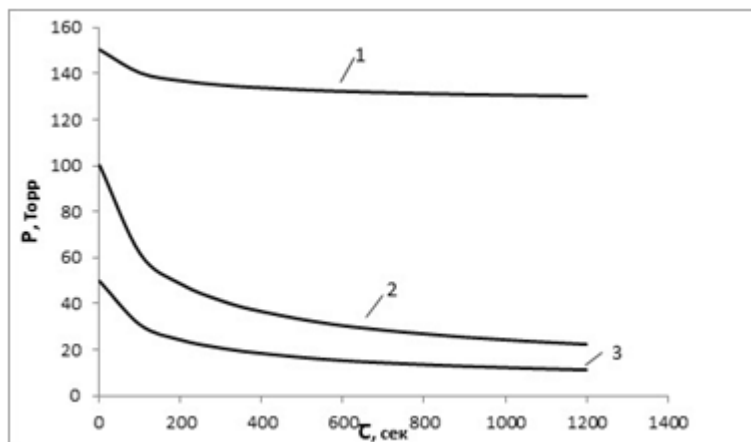


Рис. 3. Изменение во времени общего давления реагирующей смеси (кривая 1), парциального давления водорода (кривая 2), и SO_2 (кривая 3), полученные расчетным путем. $T = 673\text{K}$, $p = 150\text{ Torr}$, состав реагирующей смеси - $\text{H}_2:\text{SO}_2 = 2:1$.

Как уже отмечалось, с применением методов теории функционала плотности проводилось исследование термодинамических параметров элементарной реакции ($\text{S}+\text{SO}$) взаимодействия атомарной серы с SO .

Для изучения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы $\text{S}+\text{SO}$, были осуществлены квантово-химические расчёты, с использованием гибридных методов B3LYP и M062X теории функционала плотности, заложенные в программный пакет Gaussian 16 [21]. Результаты, исследований показывают, что на начальном этапе происходит присоединение атома S к монооксиду серы (SO) с образованием промежуточной молекулярной структуры S_2O (рис. 4).

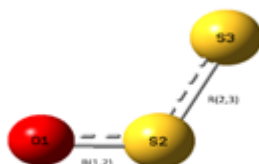


Рис. 4. Промежуточная структура S_2O

Визуализация результатов осуществлялась программой GaussView 6 [22].

По результатам сканирования ППЭ по координатам $R(2,3)$ и $R(2,1)$ можно сделать вывод что присоединение и распад по реакции 6 (табл. 1) происходит без образования переходного состояния т.к. зависимость энергии системы от координат реакций ($\text{S}+\text{SO} \rightarrow \text{S}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_2 + \text{O}$) монотонная.

В табл. 2 приведены, рассчитанные методами B3LYP и M062X, значения энтальпии и энергии Гиббса для реакции $S + SO \rightarrow S_2 + O$.

Таблица 2

Энтальпия и энергия Гиббса для элементарной реакции $S+SO \rightarrow S_2+O$

Реакция	B3LYP/6-31G(d,p)		M062X/6-31G(d,p)	
	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
$S+SO \rightarrow S_2+O$	24,6	25,1	24,1	24,6

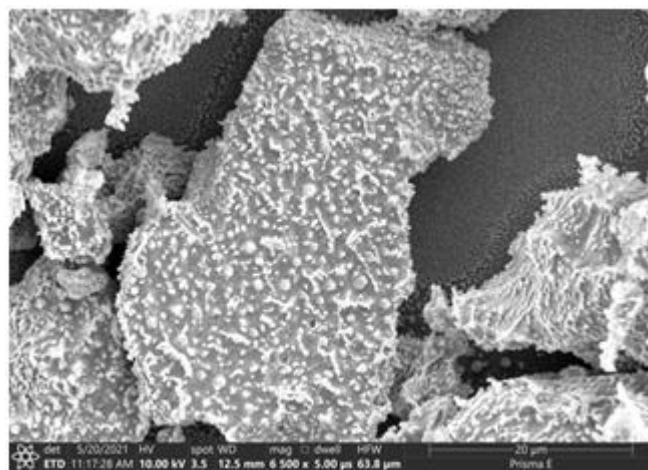


Рис. 5. Микроструктура серы, полученная на электронном микроскопе “Prisma E”.

На рис. 5, представлена микроструктура серы (сера осаждена на прессованный мелкодисперсный силикагель), полученная с помощью электронного микроскопа “ Prisma E”. Видно, что поверхность силикагеля покрыта мелкими островками серы.

ВЫВОДЫ

Полученные в данной работе, экспериментальные данные, наглядно показывают протекание «неразветвленной цепной реакции» окисления водорода диоксидом серы, в результате которой образуется молекулярная сера (S_2). С применением методов B3LYP и M062X теории функционала плотности рассчитаны термодинамические параметры элементарной реакции положительного взаимодействия цепей, и реакции атомарной серы с SO, приводящей к образованию атомарного активного кислорода.

**ԾԵՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԵՎ ՋՐԱԾՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ**

Պ.Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Է.Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Հ.Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա.Գ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Փորձարարական եղանակներով ուսումնասիրվել է ծծմբային գազի և ջրածնի փոխազդեցության ռեակցիան $723K$ ջերմաստիճանում: Բացահայտվել է, որ ռեակցիայի հիմնական արգասիքներն են ջուրը և մոլեկուլար ծծումբը: Ստացված փորձարարական տվյալների լուսաբանման նպատակով առաջարկվել է $4H_2 + 2SO_2 \rightarrow S_2 + 4H_2O$ բրուտո ռեակցիայի նոր մեխանիզմ: Քվանտ-մեխանիկական հաշվարկային մեթոդով հիմնավորվել է նոր տիպի շղթայի դրական փոխազդեցության ($S + SO \rightarrow S_2O \rightarrow S_2 + O$) տարրական ռեակցիայի հնարավորությունը: Առկա է լավ համապատասխանություն փորձարարական և հաշվարկային մեթոդներով ստացված տվյալների միջև:

**ON THE INTERACTION MECHANISM
OF SULFURIC ANHYDRIDE WITH HYDROGEN**

P. S. GUKASYAN, E. M. MAKARYAN, A. A. ARUTIUNYAN, A.G. DAVTYAN

Institute of Chemical Physics after A.B. Nalbandian NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: petros@ichph.sci.am

Sulfur and some of its compounds are present in all combustible substances: natural gas, oil, coal. When these compounds are burned, the exhaust gases contain sulfur dioxide. The reaction of interaction of sulfur dioxide with hydrogen in the temperature range $670-723\text{ K}$ at a pressure of 150 Torr has been studied experimentally. The mechanism of the reaction $4H_2 + 2SO_2 \rightarrow S_2 + 4H_2O$ was analyzed by the method of mathematical modelling. It has been found that it is a chain reaction of oxidation of hydrogen with sulfur dioxide, which results in the formation of molecular sulfur (S_2). This process is characterized by a negative Gibbs free energy $\Delta G_{723} = -49.950\text{ Kcal/mol}$. A new reaction mechanism has been proposed. The method of density functional theory was used to determine the thermochemical parameters of the elementary reaction of atomic sulfur with sulfur monoxide interaction leading to the formation of atomic active oxygen. So, the possibility of the elementary reaction ($S + SO \rightarrow S_2O \rightarrow S_2 + O$) of the new type chain positive interaction has been substantiated.

Numeral kinetic analysis of the proposed mechanism is in good agreement with the experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Справочник компании «Норникель» 2017г.
- [2] Хайрулин С.Р., Керженцев М.А., Яшкин С.А., Сальников А.В., Теряева Т. Н., Илюхин И.В., Садыков Р.Р., Исмаилов З.Р. // Химия в интересах устойчивого развития, 2015, т.23, с.469.
- [3] Елисеев А.В. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. т. 51, № 6. с. 673.
- [4] Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А. // Хим. физика, 2002, т.21, № 11, с.33.

- [5] *Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.* // Хим. журн. Армении. 2006, v. 59, № 4, p. 35.
- [6] *Mantashyan A. A.* // Russ. J. Phys. Chem. 2021, v. 15, № 1, p. 233.
- [7] *Манташян А. А., Макарян Э. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М.* // Физика горения и взрыва, 2016, т.52, № 6, с.26.
- [8] *Манташян А. А., Макарян Э. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М.* // Физика горения и взрыва, 2016, т.52, № 6, с.35.
- [9] *Манташян А. А., Макарян Э. М., Аракелян Л. С.* // Физика горения и взрыва, 2019, т.55, № 2, с.3.
- [10] *Han G. B., Park N.-K., Yoon S. H., Lee T. J.* // Ind. Eng. Chem. Res., 2008, v.47, № 14, p. 4658.
- [11] *Han G. B., Park N.-K., Lee T. J.*, Effect of O₂ on SO₂ Reduction with CO or H₂ over SnO₂–ZrO₂ Catalyst // 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] *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>.
- [15] *Arutyunov, V.S.; Vedeneev, V.I.; Ushakov, V.A.; Shumova, V.V.* // Kinet. Catal., 1990, v.31, p.6.
- [16] *Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H.* // J. Phys. Chem. A, 2006, v.110, p.2996.
- [17] *Stickel R.E., Chin M., Daykin E.P., Hynes A.J., Wine P.H., Wallington T.J.* // J. Phys. Chem., 1993, v.97, p.13653.
- [18] *Baulch, D.L.; Drysdale, D.D.; Horne, D.G.* // Symp. Int. Combust. Proc., 1973, v.14, p.107.
- [19] *Schofield K.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1973, v.2, p. 25.
- [20] *Sutherland, J.W.; Michael, J.V.; Pirraglia, A.N.; Nesbitt, F.L.; Klemm, R.B.* // Symp. Int. Combust. Proc., 1986, v.21, p. 929.
- [21] *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al.* Gaussian 16, Revision C.01. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
- [22] *Dennington R., Keith T.A., Millam J.M.* GaussView Version 6. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS. 2016.