

ОПРЕДЕЛЯЮЩАЯ РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА: НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМОГО ПРОЦЕССА В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

А. Н. Старцев

Доктор химических наук, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: anatolii.startsev@gmail.com

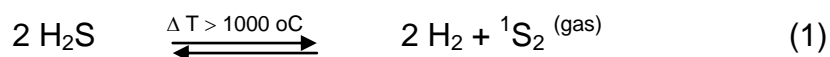
Механизм реакции низкотемпературного разложения сероводорода на сульфидных и металлических катализаторах рассмотрен в рамках термодинамики неравновесных необратимых процессов для открытых систем, поскольку эта реакция осуществляется при комнатной температуре без подвода тепловой энергии извне за счет внутренней химической энергии молекул субстрата – сероводорода. На сульфидных катализаторах необратимый процесс разложения H_2S протекает через стадию образования дисульфана, H_2S_2 , как ключевого интермедиата, а продуктами реакции являются водород и твердая сера. Реакция протекает через ряд последовательных экзотермических стадий диссоциации молекул сероводорода, в которых происходит уменьшение энтропии системы за счет ее рассеяния (диссипации) в окружающую среду в виде связанной энергии $T\Delta S$. Оставшаяся часть свободной энергии аккумулируется на поверхности катализатора и используется для осуществления энергозатратной стадии разложения адсорбированного ключевого интермедиата. Аналогично, металлический катализатор обеспечивает захват и накопление энергии от экзотермических процессов адсорбции и диссоциации исходных молекул сероводорода в атомарное адсорбированное состояние водорода и серы. Запасенная энергия используется для химического превращения адсорбированных интермедиатов в конечные продукты реакции – молекулярный водород и двухатомную триплетную серу, с последующей их десорбцией в газовую фазу. При разложении сероводорода на металлических катализаторах при комнатной температуре, наряду с водородом, получена неизвестная ранее двухатомная газообразная сера в основном триплетном состоянии, существование которой предсказано квантовой химией. Рассмотрены некоторые свойства триплетной серы и белой глобулярной гексагональной серы, полученной из ее насыщенных водных растворов, которая является неизвестным ранее аллотропом твердой серы. Подобие морфологии гидрофильных глобул белой серы и бактериальной бесцветной серы S^0 , получаемой серобактериями в процессах хемосинтеза органического вещества из CO_2 и сероводорода, позволили разработать альтернативную гипотезу о природе бактериальной серы S^0 и возможном механизме хемосинтеза углеводов с участием серобактерий. По-видимому, низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода в открытой системе является первым примером в гетерогенном катализе, когда принципы неравновесной биологической термодинамики используются для обоснования возможности протекания гетерогенной каталитической реакции.

Ключевые слова: разложение сероводорода, механизм реакции, классическая и неравновесная термодинамика, открытая термодинамическая система, биологическая термодинамика, металлические и сульфидные катализаторы, двухатомная сера, триплетная и синглетная сера, глобулярная белая сера, серобактерии, хемосинтез

Неравновесная термодинамика, или термодинамика необратимых процессов сформировалась как самостоятельная научная дисциплина в середине прошлого столетия и одним из ее создателей является И.Р. Пригожин [1]. Неизбежность появления этой науки была обусловлена пониманием того, что подавляющее большинство процессов, протекающих в природе и с участием человека, являются необратимыми и не могут быть описаны в рамках существующей «классической» равновесной термодинамики, которая не учитывает фактор времени. В настоящее время неравновесная термодинамика является интенсивно развивающейся отраслью науки [2].

Согласно [1], в зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают 3 типа термодинамических систем: 1. Изолированные системы не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом, т. е. границы такой системы непроницаемы. 2. Закрытые (замкнутые) системы обмениваются с окружающей средой энергией, но не веществом. 3. Открытые системы обмениваются с внешней средой и энергией, и веществом.

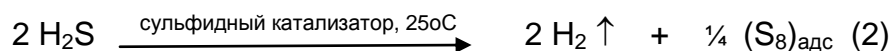
Классическая равновесная термодинамика изучает изолированные системы, к ним относятся все высокотемпературные каталитические процессы. Типичным примером изолированной системы может служить термическое разложение сероводорода, которое является хорошо изученным процессом получения водорода из весьма токсичного вещества:



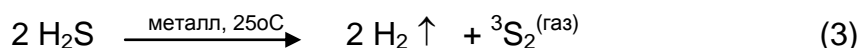
Этот равновесный эндотермический процесс (1) начинает протекать уже при температуре 500 °С, а при 1000 °С равновесная конверсия сероводорода не превышает 15 % [3]. Для увеличения конверсии необходимо повышать температуру. Обратимость реакции (1) означает, что процесс протекает в обоих направлениях всегда вблизи равновесия. Катализатор не сдвигает равновесия реакции, не изменяет энтальпию и свободную энергию процесса, однако он снижает энергетический барьер и увеличивает скорость реакции в обоих направлениях одинаково. Движущей силой процесса является рост энтропии до максимально возможного в данных условиях значения. Для смещения равновесия вправо с целью увеличения выхода водорода, используют различные методы разделения продуктов реакции, а для снижения температуры используют альтернативные источники энергии [4,5].

Примером замкнутой (закрытой) системы может служить химический процесс в автоклаве или калориметре. К открытым системам относятся все биологические объекты, которые могут существовать только за счет постоянного притока питательных веществ и энергии, получаемой при их усвоении, для обеспечения жизнедеятельности этих организмов. Общие закономерности превращения энергии в биологических объектах, начиная с простейших одноклеточных и кончая высшими живыми организмами, изучает биологическая термодинамика [6,7]. Она рассматривает также проблемы устойчивости и эволюции биологических систем.

В отличие от высокотемпературного процесса (1), весьма неожиданные и непредсказуемые результаты были получены нами при пропускании сероводорода при комнатной температуре через сульфидные [8,9] и металлические катализаторы [10-16]. Наряду с водородом, продуктами реакции оказались твердая сера:



и двухатомная газообразная сера в основном триплетном состоянии:



при этом конверсия H_2S достигает 100 % при размещении катализатора в слой жидкости, способной хорошо растворять сероводород и продукты реакции [16-18]. Поскольку необратимые реакции (2) и (3) осуществляются без подвода тепловой энергии извне за счет ее поступления в виде химической энергии молекул сероводорода, то данные каталитические системы следует отнести к *открытым* системам и рассматривать возможность их осуществления в рамках *неравновесной биологической* термодинамики, поскольку все биологические процессы протекают при температуре и давлении окружающей среды.

Основной задачей настоящего обзора является рассмотрение ранее полученных результатов в рамках неравновесной термодинамики для открытых систем с целью обоснования термодинамической возможности протекания каталитических реакций (2) и (3) при комнатной температуре, поскольку в газовой фазе без участия твердых катализаторов эти процессы **НЕВОЗМОЖНЫ**.

РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Одной из очевидных причин наблюдаемого противоречия в термическом и каталитическом разложении сероводорода по реакциям (1) и (3) является образование двухатомной серы в различном электронном состоянии. Согласно теории молекулярных орбиталей достоверно известно, что двухатомная сера является изоэлектронным аналогом кислорода, которая, как и молекулярный кислород, отличаются от большинства двухатомных молекул наличием триплетного основного состояния (S_2) ($X^3\Sigma_g^-$), а первое возбужденное синглетное состояние S_2 ($a^1\Delta_g$) находится выше по энергии на 12.6 ккал/моль (табл. 1) [19]. Однако синглетный кислород *самопроизвольно* релаксирует в основное триплетное состояние с испусканием кванта энергии с периодом полураспада 72 мин при н.у. [20, 21].

В то же время, синглетная сера, полученная при высокой температуре (1), после охлаждения до комнатной температуры предпочитает агломерировать в твердую серу S_8 вместо конверсии в основное триплетное состояние. Эта необычная отличительная черта синглетной серы была экспериментально проверена и подтверждена расчетами методами CASSCF и Hartree-Fock. Оказалось, что энтальпия реакции



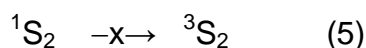
составляет $\Delta_r H_{298}^\circ = +46.9$ ккал/моль для триплетного состояния S_2 и $\Delta_r H_{298}^\circ = -10.4$ ккал/моль для синглетного состояния исходной двухатомной серы [12 - 14].

Первый сильно эндотермический процесс характеризуется отрицательным изменением энтропии ($\Delta S < 0$, число газообразных молекул уменьшается), поэтому этот процесс не может протекать ни при каких условиях, поскольку изменение потенциала Гиббса всегда положительное $\Delta G > 0$. В случае второго экзотермического процесса ($\Delta H < 0$), прямая реакция может протекать самопроизвольно при низкой температуре, поскольку $\Delta H > T\Delta S$ и $\Delta G < 0$. При

высокой температуре $\Delta H < T\Delta S$, поэтому прямая реакция не может протекать ($\Delta G > 0$), тогда как обратная реакция термодинамически благоприятна.

Таким образом, из расчётов следует, что триплетное молекулярное состояние двухатомной серы является термодинамически наиболее выгодным и устойчивым (табл. 1), поэтому триплетная молекула $S_2(X^3\Sigma_g^-)$ не может трансформироваться в твердую синглетную серу S_8 . Следовательно, если бы в термическом процессе (1) образовалась триплетная сера, то при охлаждении ее паров до комнатной температуры мы **неизбежно** должны были бы получить триплетное состояние серы в конденсированной фазе, однако экспериментально всегда получается твердая синглетная сера.

Одной из возможных причин существования высокотемпературного метастабильного состояния синглетной серы могут быть кинетические затруднения ее перехода в основное триплетное состояние, когда даже при высокой температуре этот процесс может быть очень медленным и в экспериментальных условиях изучения свойств газообразной серы равновесие не достигается. Формально это означает запрет по спину этого перехода, который может быть снят металлическими катализаторами.

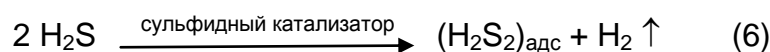


Однако экспериментальная проверка этого предположения показала [12-14], что даже наличие платиновых катализаторов не снижает энергетический барьер и не ускоряет реакцию (5) при температуре 1000 К.

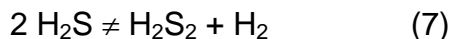
Таким образом, в соответствии с правилом сохранения спинового состояния, в термическом процессе разложения сероводорода (1) образуется двухатомная сера в *метастабильном синглетном состоянии*, термодинамические параметры которой приведены в справочниках [22].

РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Эта история началась в конце прошлого века, когда нами было обнаружено, что на поверхности сульфидных катализаторов при комнатной температуре протекает необратимая реакция



образования дисульфана и выделения водорода в газовую фазу. Дело в том, что прямое образование дисульфана H_2S_2 из H_2S в газовой фазе:



невозможно ввиду термодинамического запрета ($\Delta_r H_{298}^\circ = 13.6$ ккал/моль, $\Delta_r S_{298}^\circ = -3.9$ ккал/моль·К, $\Delta_r G_{298}^\circ = 14.1$ ккал/моль). Стало очевидно, что катализатор выполняет в данном случае весьма важную и специфическую функцию: после адсорбции сероводорода на его поверхности создаются условия для образования новой химической связи сера – сера между двумя соседними адсорбированными молекулами [8,9,14].

Отличительными чертами термодинамики неравновесных процессов является то, что рассматриваемые ею системы открыты для потоков вещества и энергии, а процессы, протекающие в открытых системах, далеки от равновесия и имеют необратимый характер. В термодинамике необратимых процессов важным

понятием является стационарное состояние системы. В отличие от термодинамического равновесия, стационарное состояние характеризуется постоянным притоком веществ в систему и удалением продуктов реакции, непрерывной затратой свободной энергией, которая поддерживает постоянство концентраций веществ в системе, и постоянством термодинамических параметров (включая внутреннюю энергию и энтропию). Важно, что открытая система может существовать только за счет притока энергии извне и оттока энергии в окружающую среду [1,2,6,7].

Основной задачей термодинамики необратимых процессов является определение величины прироста и оттока энтропии в реакционной системе на основе уравнения Гиббса [1]. При стационарном неравновесном процессе в открытой системе положительное производство энтропии внутри системы компенсируется оттоком энтропии в окружающую среду, другими словами, неравновесное состояние «сбрасывает» энтропию, выработанную внутри системы, в окружающую среду, поддерживая этим стационарное состояние.

Стационарное неравновесное состояние образуется только в закрытых или открытых системах. В изолированной неравновесной системе стационарное состояние создать невозможно, так как с внешней средой система ничем не связана, а внутренние самопроизвольные процессы обеспечивают только рост энтропии вплоть до максимального S_{\max} значения, переводя систему в стационарное равновесное состояние.

Изменение энтропии открытой системы происходит как за счет ее увеличения вследствие самопроизвольного протекания необратимых процессов внутри самой системы ($d_i S$), так и за счет процессов обмена системы с внешней средой ($d_e S$) [1]. В термодинамике необратимых процессов постулируют, что составляющие $d_i S$ и $d_e S$ являются независимыми, а общее изменение энтропии открытой системы равно их сумме: $dS = d_i S + d_e S$.

В открытых биологических системах наблюдается самопроизвольное уменьшение энтропии даже при наличии в них необратимых процессов [6,7]. Это явление описывается [2] в рамках сопряжения химических процессов, приводящее к увеличению энтропии окружающей среды. В частности, сопряжение двух каталитических реакций может происходить за счет образования на поверхности катализатора общих для них интермедиатов. В результате становится возможной реализация брутто-реакции, формально приводящей к уменьшению энтропии [2].

В то же время, в биологических системах основным источником энергии для обеспечения жизнедеятельности организмов является потенциальная энергия, запасенная в химических связях [6,7]. Во всех клетках, энергия, выделившаяся в результате разрыва определенных химических связей, используется для генерирования потенциальной энергии в форме новых химических связей и градиента концентрации. В соответствии с уравнением Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, самопроизвольное протекание необратимой химической реакции обеспечивается при условии, что в экзотермическом процессе (энтальпия реакции уменьшается, $\Delta H < 0$) энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). Однако если в результате экзотермической реакции ($\Delta H < 0$) энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$), то уравнение Гиббса определяет границы самопроизвольного протекания процесса. При этом если некоторое количество энергии, поступившее в систему в результате экзотермического процесса, расходуется на увеличение энтропии (что неизбежно для любых необратимых процессов), то эта часть энергии потеряна для совершения полезного действия (например, образования новых химических связей в

продуктах реакции), она рассеивается (диссипирует) в окружающую среду в виде тепла. Поэтому эту часть энергии $T\Delta S$ называют **связанной** энергией. Оставшаяся часть энергии может быть использована для совершения полезного действия, поэтому энергию Гиббса часто называют **свободной** энергией [6,7].

Поскольку процесс разложения H_2S (2) на сульфидных катализаторах осуществляется при комнатной температуре без подвода тепловой энергии извне, то эту открытую систему необходимо рассматривать в рамках биологической термодинамики [6,7]. Согласно нашим воззрениям [23] (Рис. 1), необходимым и достаточным элементом структуры активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки является одиночный пакет MoS_2 , который представляет собой сэндвич, между двумя слоями из атомов серы расположен слой из атомов молибдена. Каждый из атомов молибдена локализован в центре тригональной призмы из атомов серы, каждая вторая призма «пустая», в ней нет атома металла. Атом Ni (Co) находится в боковой грани, координирован к четырем атомам серы матрицы MoS_2 , а по пятому координационному месту адсорбирована молекула H_2S . В этом случае атом Ni (Co) попадает в центр квадратной пирамиды из атомов серы и приподнят над плоскостью основания на 0.5 Å. Окклюдируемый атом водорода находится в центре «пустой» тригональной призмы сульфидной матрицы MoS_2 под атомом Ni (Co) на расстоянии 1.5 Å.

Активными центрами сульфидных катализаторов гидроочистки являются ионы Co(III) или Ni(IV) с d^6 - электронной конфигурацией, которая образовалась в результате окислительного присоединения водорода [23,24]. Формально «вакантные» молекулярные орбитали d_{z^2} и d_{xy} атома металла эффективно взаимодействуют с орбиталями n_σ и n_π молекулы сероводорода, соответственно (Рис. 2). Следовательно, Co(III) является льюисовским кислотным центром с вакантными орбиталями, которые акцептируют электронную пару от донорной молекулы сероводорода, основания Льюиса, с образованием новой химической связи [24].

В соответствии со структурными данными, расстояние между соседними атомами кобальта составляет 3.16 Å (Рис. 3) [23,24]. После адсорбции двух молекул сероводорода на двух соседних атомах кобальта, адсорбированные молекулы сероводорода взаимодействуют между собой, о чем свидетельствует их попарное сближение до 2.18 Å, которое лишь немного длиннее химической связи в свободной молекуле H_2S_2 2.06 Å. В результате такого взаимодействия образуется новая химическая связь сера – сера в поверхностном интермедиате, которая сопровождается удалением молекулы водорода в газовую фазу с образованием адсорбированной молекулы дисульфана H_2S_2 (Табл. 2).

Движущей силой этого процесса является поверхностная стехиометрическая реакция между двумя адсорбированными молекулами сероводорода с образованием связи сера – сера в поверхностном интермедиате $(H_2S_2)_{адс}$. Эта реакция существенно экзотермична $\Delta H_{298} = -16.2$ ккал/моль и протекает *самопроизвольно* со значительным выигрышем энергии Гиббса $\Delta G_{298} = -10.3$ ккал/моль (Табл. 2).

Итак, адсорбция молекулы H_2S на ионах Co^{3+} или Ni^{4+} - активных центрах сульфидных катализаторов гидроочистки (рис. 2) [23,24], является экзотермическим процессом и сопровождается уменьшением энтропии системы (табл. 2). Если из теплового эффекта адсорбции H_2S вычесть связанную энергию $T\Delta S$, затраченную на производство энтропии, то получим отрицательную величину

энергии Гиббса $\Delta G_{298} = - 0.9$ ккал/моль, что указывает на самопроизвольный характер процесса адсорбции.

Адсорбированная молекула сероводорода диссоциирует на поверхности с образованием новых S – H связей катализатора (табл. 2). Этот экзотермический процесс также сопровождается уменьшением энтропии системы, поэтому, после вычитания связанной энергии из теплового эффекта процесса диссоциации, получаем отрицательное значение энергии Гиббса, что также соответствует самопроизвольному характеру процесса диссоциации молекулы H₂S.

На следующей стадии 3 (табл. 2) происходит образование новой химической связи сера – сера в поверхностном интермедиате (рис. 3). Эта реакция сопровождается образованием молекулы водорода и ее удалением с поверхности катализатора, что делает весь процесс в целом необратимым. Эта стадия также экзотермична, однако протекает через активационный барьер.

Характерной особенностью всех биологических систем является их способность запасать (аккумулировать) энергию, полученную в процессе питания в виде химических соединений, для дальнейшего ее использования в сопряженных процессах хемосинтеза новых химических веществ как продуктов их жизнедеятельности [6,7]. Совершенно очевидно, что катализатор также может выступать в качестве аккумулятора свободной энергии. В рассматриваемом случае, единственной энергетически затратной стадией является стадия (4) (табл. 2) разложения адсорбированного дисульфана и удаления второй молекулы водорода в газовую фазу. Однако эти затраты энергии компенсируются энергией, запасенной в предыдущих экзотермических стадиях диссоциации H₂S и в результате сопряжения с реакцией рекомбинации адсорбированной двухатомной серы в твердую циклооктасеру на заключительной стадии каталитической реакции. Твердая сера может быть удалена с поверхности катализаторов либо при нагревании катализатора до невысоких температур [8,9], либо при размещении катализатора в жидкий растворитель серы [16-18].

В целом, каталитическая реакция (2) является экзотермическим процессом, который протекает при комнатной температуре **самопроизвольно**. В газовой фазе этот процесс **невозможен** (табл. 2).

РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

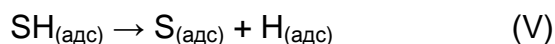
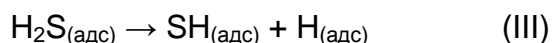
При температуре и давлении окружающей среды молекула сероводорода устойчива неопределенно долгое время при отсутствии внешних воздействий. Однако если сероводород пропускать через металлический катализатор при комнатной температуре, то на выходе получаем водород и двухатомную газообразную серу по реакции (3) [10-16]. Поскольку в данном случае подвод энергии извне отсутствует, но при этом осуществляется обмен, как веществом, так и энергией с внешней средой, следовательно, реакция протекает только за счет свободной и внутренней энергии молекулы сероводорода. Попробуем обосновать этот тезис.

Основной задачей науки о поверхности (surface science) является понимание механизма активации реагирующих молекул и их взаимодействия между собой на хорошо охарактеризованных поверхностях монокристаллов, а также изучение термодинамики этих процессов. В настоящее время возможности экспериментальных методов науки о поверхности достигли предельной разрешающей способности, что в совокупности с мощными комплексами расчетных программ, базирующихся преимущественно на теории функционала плотности, сделало возможным изучение гетерогенной каталитической реакции на

атомарно-молекулярном уровне в условиях, близких к реальным каталитическим процессам. За полувековую историю развития науки о поверхности накоплен обширнейший экспериментальный материал в приложении ко многим гетерогенным каталитическим процессам, включая активацию и превращения сероводорода.

Общеизвестно, что поверхность любого твердого тела имеет свободную энергию Гиббса G_s – это термодинамическая функция, характеризующая энергию межмолекулярного взаимодействия частиц на поверхности раздела фаз с частицами каждой из контактирующих фаз. Является избыточной по сравнению с энергией в объеме, то есть не равной нулю, за счет энергии разорванных химических связей у поверхностных атомов. Поверхностная энергия может переходить в химическую энергию в результате самопроизвольных процессов, определяемых уменьшением энергии Гиббса, важнейшей из которых (для катализа) является хемосорбция, т.е. поглощение твердым телом веществ из окружающей среды, сопровождающееся образованием поверхностных химических соединений, поэтому хемосорбцию следует рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена поверхностным слоем. Теплоты хемосорбции лежат в пределах 20 – 30 ккал/моль и выше. (Хемо)сорбция – первая стадия любой гетерогенной каталитической реакции. Энергии хемосорбции сероводорода на поверхности некоторых переходных металлов приведены в табл. 3. Хемосорбция является экзотермическим процессом, протекающим самопроизвольно без активационного барьера.

Характерной особенностью адсорбции сероводорода на поверхности переходных металлов является то, что стадия хемосорбции сопровождается дальнейшим процессом его диссоциации с образованием поверхностных атомных структур, $S_{адс}$ и $H_{адс}$ (табл. 3). Диссоциация протекает в несколько стадий, каждая из этих экзотермических стадий протекает через небольшой энергетический барьер и приводит к общему понижению энергии системы [25]. Так для Pt(111) теплота адсорбции H_2S составляет $E_{адс} = 21.0$ ккал/моль. Однако эта поверхностная реакция не ограничивается простой молекулярной хемосорбцией H_2S , наблюдается дальнейший самопроизвольный процесс диссоциации адсорбированного сероводорода, который на грани Pt (111) протекает в две брутто-стадии (табл. 3):



Реакция (III) является экзотермическим процессом $\Delta E_{дисс(III)} = - 19.6$ ккал/моль и протекает с энергетическим барьером $E_a = 1.6$ ккал/моль. Вторая стадия диссоциации адсорбированного сероводорода (V) протекает практически самопроизвольно с энергией активации $E_a \leq 1$ ккал/моль и изменением полной энергии системы $\Delta E_{дисс(V)} = - 18.2$ ккал/моль для Pt(111). Энергетический профиль поверхностных реакций [25-29] (табл.3) свидетельствует о том, что сероводород легко диссоциирует с образованием атомарных водорода и серы в адсорбированном состоянии, при этом диссоциация сероводорода на атомы не имеет ни термодинамических, ни кинетических ограничений. Таким образом, полная энергия диссоциативной адсорбции сероводорода на поверхности Pt(111) (табл. 3) составляет $\Delta E_{дисс-total} = (E_{адс} + \Delta E_{дисс(III)} + \Delta E_{дисс(V)}) = - 58.8$ ккал/моль или для двух молекул H_2S в реакции (3) $\Delta E_{дисс-total} = - 117.6$ ккал/моль. Эта запасенная

энергия может быть потрачена для десорбции продуктов рекомбинации поверхностных атомов водорода и серы в газовую фазу.

Аналогичные DFT расчеты взаимодействия H_2S с поверхностью различных металлов были выполнены многими исследователями, результаты некоторых из них сведены в табл. 3. С одной стороны, обращает на себя внимание хорошая воспроизводимость результатов расчетов для одних и тех же систем, выполненных разными авторами. С другой стороны, диссоциация сероводорода на переходных металлах протекает легко и не имеет ни термодинамических, ни кинетических ограничений, тогда как на благородных металлах, оксидах или сульфидах этот процесс может быть затруднен на какой либо стадии. Мы не будем останавливаться на этих системах, подчеркнем лишь существенную и принципиальную особенность взаимодействия H_2S с переходными металлами.

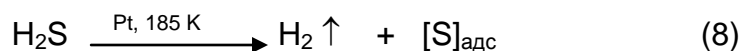
К сожалению, экспериментальных работ по разложению сероводорода на поверхности монокристаллов не так много, большинство из них направлено на изучение отравляющего действия сероводорода на активность катализаторов и сорбентов, а также на эффективность действия водородных мембран. Изучение взаимодействия H_2S с поверхностью этих материалов свидетельствует о легкой диссоциации H_2S уже при очень низких температурах, однако сам механизм разложения сероводорода не анализировался. Исключение составляет работа [30], в которой рассматривается **поведение** адсорбированного сероводорода на поверхности монокристалла платины Pt(111) в зависимости от температуры и степени покрытия поверхности сероводородом.

В частности (табл. 4, [30]), адсорбция H_2S на поверхности Pt(111) при 110 K происходит в молекулярной форме, однако в спектрах HREELS¹ уже при этой температуре появляются полосы при 375 и 585 см^{-1} , которые свидетельствуют о диссоциации H_2S и образовании поверхностных (S – Pt) и (HS – Pt) фрагментов.

После нагревания образца с адсорбированным сероводородом (Табл. 4, [30]) в режиме температурно-программируемой десорбции (ТПД) в газовой фазе наблюдается частичная десорбция сероводорода, которое заканчивается при 185 K, однако основная часть адсорбированного сероводорода успела при этом разложиться с образованием молекулярного водорода, десорбция которого начинается уже при 155 K и заканчивается при 350 K. При увеличении степени покрытия H_2S до 0.5 у.е. и выше, в спектрах появляются две дополнительные полосы при 585 и 685 см^{-1} , которые приписаны двум формам колебаний S – H связей в поверхностных структурах. Обе эти полосы исчезают после нагревания поверхности до 185 K, при этом в газовую фазу десорбируется молекулярный водород H_2 , а в спектрах остается единственная полоса 375 см^{-1} , приписанная Pt – S колебаниям адсорбированной серы.

В то же время, полоса при 375 см^{-1} , появившаяся на стадии адсорбции H_2S при 110 K и приписанная колебаниям связи (S – Pt), остается в спектрах вплоть до 350 K. Химическое состояние этой одноатомной серы не обсуждается в [30], поэтому попробуем понять ее природу на основании общеизвестных химических свойств сероводорода. Дело в том, что появление в газовой фазе молекулярного водорода свидетельствует о протекании реакции разложения сероводорода с образованием одноатомной серы

¹ - HREELS – high resolution electron energy-loss spectroscopy – спектроскопия высокого разрешения энергетических потерь электронов.



которая может образовать поверхностный сульфид платины PtS, как того требует стехиометрическая химическая реакция окисления платины сероводородом. Однако общеизвестно, что сероводород проявляет только **восстановительные свойства**, поскольку сера находится в наименьшей степени окисления, поэтому реакция (8) со всей очевидностью является **каталитической** с образованием атомарной нуль-валентной серы как продукта разложения сероводорода по реакции (3). Таким образом, экспериментальные исследования [30] являются прямым доказательством возможности каталитического разложения H_2S уже при температуре 185 K.

Аналогичные исследования на модельных поверхностях свидетельствуют, что H_2S диссоциирует, например, на монокристаллах Pd(111) [31], Ru(110) [32] и InP(100) [33] с образованием поверхностных атомных H и S центров. Другими словами, S – H связи в молекуле H_2S легко разрываются при температуре ниже 200 K в результате диссоциации на атомах металлов, атомы серы S остаются на поверхности, а молекулярный водород H_2 десорбируется в газовую фазу.

Очень важно, что на металлах вода не диссоциирует на атомы [30].

Как уже отмечалось, металлы, как и сероводород, являются восстановителями, поэтому процесс адсорбции и диссоциации сероводорода на поверхности металлов нельзя относить к традиционным окислительно-восстановительным химическим процессам, как это имеет место быть в замкнутом термодинамическом цикле получения водорода с использованием сульфидов многовалентных металлов [4,5,15]. Однако, существенное понижение энергии системы (табл. 3) в процессе диссоциации H_2S и образование атомарных поверхностных структур серы и водорода, позволяют предположить, что этот процесс может быть каталитическим при условии, что энергии, запасенной в процессах адсорбции и диссоциации H_2S , будет достаточно для десорбции продуктов реакции в газовую фазу.

Для ответа на этот вопрос необходимо было бы рассчитать изменение энтропии на всех стадиях разложения H_2S и десорбции продуктов для определения свободной энергии Гиббса на каждой стадии всего каталитического цикла, как это было сделано нами ранее для сульфидных катализаторов (см. выше). Однако, поскольку в ближайшее время это сделать нельзя из-за отсутствия у автора таких возможностей, попробуем обосновать реализацию каталитического цикла с других позиций.

С точки зрения термодинамики, энергия химических связей в молекуле представляет собой одну из основных молекулярных констант, характеризующих особенности строения и реакционной способности химических соединений [34, 35]. Энергия диссоциации химической связи D_0 определяется как изменение стандартной энтальпии образования продуктов реакции и исходного химического соединения. В реакции (1) энергия диссоциации D_{298} связи HS – H в молекуле H_2S при стандартных условиях составляет 92 ккал/моль (табл. 5) [34], тогда как для диссоциации второй связи S – H требуется лишь 82.3 ккал/моль. В реакции (1) у двух молекул H_2S четыре HS – H связи должны быть разорваны, что дает суммарную энергию диссоциации двух молекул $\Sigma D_{298} = (92.0 + 82.3) \times 2 = 348.6$ ккал/моль. В то же время, образуются две связи H – H ($\Sigma D_{298} = 2 \times 104.2 = 208.4$ ккал/моль) и одна связь S – S $D_{298} = 99.8$ ккал/моль (Табл. 5) [34]. Отсюда следует,

что суммарная энергия диссоциации связей в исходном сероводороде превышает этот показатель для продуктов реакции (1) на

$$\Delta D_{298} = \Sigma D_{298}(\text{H}_2\text{S}) - \Sigma D_{298}(\text{продукты}) = 40.4 \text{ ккал/моль} \quad (9)$$

Другими словами, это означает, что исходная молекула H_2S стабильна и не превращается в продукты реакции H_2 и S_2 при комнатной температуре, поэтому для осуществления реакции (1) необходима дополнительная энергия.

Однако в адсорбированном на катализаторе состоянии требуемая энергия для осуществления реакции (3) может быть получена за счет энергии адсорбции и диссоциации молекулы H_2S до атомарного состояния $\Delta E_{\text{diss-total}}$. Поэтому суммируя затраты энергии ΔD_{298} для реакции (9) с энергией экзотермических стадий диссоциации H_2S , получаем избыток энергии на поверхности Pt(111) (запасенная энергия):

$$\Delta E_{\text{surplus}} = (\Delta D_{298} + \Delta E_{\text{diss.total}}) = 40.4 - 117.6 = -77.2 \text{ ккал/моль} \quad (10)$$

которая может быть потрачена для десорбции продуктов реакции (3) в газовую фазу.

Действительно, энергия адсорбции молекулы S_2 на Pt(111) составляет – 45 ккал/моль [36]. Теплота адсорбции H_2 на Pt(111) изменяется в пределах – (9.5 ÷ 12) ккал/моль [37], тогда как молекулярный водород десорбируется с поверхности уже при 260 К [38]. Поэтому после удаления двухатомной серы и двух молекул водорода с поверхности Pt(111) получаем минимальный избыток энергии $\Delta E_{\text{total.min}} = - (8.2 \div 13.2)$ ккал/моль, что означает экзотермизм процесса в целом. Кроме того, дополнительный выигрыш в энергии 12.6 ккал/моль должен появиться в результате перехода двухатомной серы из возбужденного синглетного состояния в ее основное триплетное состояние по реакции (3) (табл. 1), поэтому суммарный экзотермический эффект реакции (3) может составить $\Delta E_{\text{total}} = - (20.8 \div 25.8)$ ккал/моль.

Таким образом, простейшее рассмотрение захвата² поверхностью катализатора свободной и внутренней энергии молекулы сероводорода с последующим ее преобразованием и перераспределением в поверхностной химической реакции (3) дает положительный ответ на термодинамическую возможность осуществления этой каталитической реакции при комнатной температуре на металлических катализаторах. В данном случае в полной мере реализуется *Первое начало термодинамики* – закон сохранения энергии для открытых систем: энергия не исчезает и не появляется из ничего. Другими словами, на поверхности катализатора обеспечивается преобразование энергии от экзотермических процессов адсорбции и диссоциации исходных молекул сероводорода на их химическое превращение в конечные продукты реакции – водород и двухатомную серу, и их десорбцию в газовую фазу. В результате замыкания каталитического цикла после десорбции продуктов в газовую фазу получаем экзотермический эффект реакции (3). Если принять во внимание, что энтропия реакции (3) возрастает $\Delta S > 0$ (число молекул в газовой фазе увеличивается), то при экзотермическом характере этой реакции $\Delta H < 0$, изменение потенциала Гиббса будет всегда отрицательным $\Delta G < 0$, что означает

² Термин *захват энергии* (energy capture) принят в микробиологии и биологической термодинамике для обозначения первой стадии инициирования ферментативного процесса хемосинтеза за счет свободной энергии молекулы субстрата, в данном случае молекулы сероводорода (см. след. раздел).

самопроизвольное протекание процесса. В газовой фазе этот процесс **невозможен**.

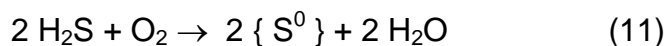
Вне всякого сомнения, этот механизм реакции требует всестороннего исследования теоретическими и экспериментальными методами с учетом энтропийного фактора и определения энергии Гиббса на всех стадиях каталитического цикла. Ранее такое исследование было выполнено нами на сульфидных катализаторах низкотемпературного разложения сероводорода (см. пред. раздел, табл. 2) [8, 9].

АССИМИЛЯЦИЯ СЕРОВОДОРОДА СЕРОБАКТЕРИЯМИ

Прошло уже 130 лет со дня открытия С.Н. Виноградским процесса хемосинтеза с участием сероводорода [39]. В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что H_2S является для серобактерий первичным источником энергии и водорода для синтеза органического вещества из CO_2 . Однако серобактерии изучены крайне мало, что обусловлено экспериментальными трудностями их культивирования и исследования в лабораторных условиях. В частности, отсутствуют данные о природе ферментов в многочисленных видах и типах серобактерий, функционирующих в различных средах обитания, и о природе атомов металлов, катализирующих в составе этих ферментов процессы хемосинтеза. Поэтому механизмы хемосинтеза с участием серобактерий даже не обсуждаются в научной литературе.

В связи с этим, изложенный материал позволяет предложить альтернативу изучения термодинамики и механизма биологических процессов хемосинтеза с участием сероводорода на примере модельных гетерогенных катализаторов, разлагающих сероводород при температуре окружающей среды.

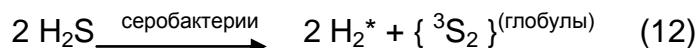
Бактерии являются простейшими существами, обладающими всеми важнейшими признаками живого организма, для своей жизнедеятельности они используют возможность захвата, преобразования и хранения энергии различных видов в соответствии с информацией, закодированной в их генетическом материале [6,7]. Именно эти процессы захвата и преобразования энергии микроорганизмами являются объектом исследования биологической термодинамики. Серобактерии являются автотрофными (самопитающимися) микроорганизмами, синтезирующие органические вещества из простых неорганических соединений [39]. Наиболее распространенная схема получения энергии для хемосинтеза при ассимиляции H_2S серобактериями предполагает протекание следующей реакции [40]:



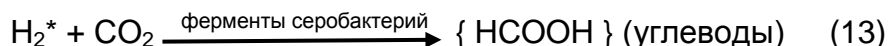
Общеизвестно, что источником водорода в автотрофных серобактериях является H_2S , однако схема образования серы по реакции (11) противоречит этому утверждению, поскольку водород расходуется на образование воды. Прямые экспериментальные доказательства реакции (11) в литературе отсутствуют, при этом следует учесть, что многие виды серобактерий функционируют и в полностью анаэробных условиях.

Морфология гидрофильных глобул белой серы, полученных нами из насыщенных водных растворов двухатомной серы как продукта реакции каталитического разложения сероводорода [14,16,41], удивительным образом совпадает с морфологией глобул биологической серы S^0 , продуцируемых

многочисленными видами серобактерий в процессах хемосинтеза [39,40,42,43]. Принимая во внимание, что сера в этих глобулах находится в нуль-валентном состоянии, но никак не в окисленной или восстановленной форме [44,45], приходим к заключению, что при ассимиляции сероводорода бесцветными серобактериями при температуре окружающей среды, вероятнее всего также образуется двухатомная сера в основном *триплетном* состоянии:



в результате нуклеации двухатомной серы в виде конденсированной гидрофильной фазы S_2 . Образующийся активированный водород участвует в реакциях хемосинтеза:



Поскольку сферическая форма и гидрофильность глобул бесцветной серы, продуцируемых серобактериями, не зависят от их природы и среды обитания, то напрашивается вывод, что реакция (12) может протекать как в анаэробных условиях, так и в присутствии кислорода. При этом объясняется и роль водорода: активированный в момент образования водород участвует в каталитических реакциях хемосинтеза углеводов с участием ферментов серобактерий (13). Безусловно, данная гипотеза требует тщательного и всестороннего исследования.

Как было показано в предыдущем разделе, самопроизвольный процесс диссоциации сероводорода до атомного состояния на поверхности катализаторов сопровождается значительным освобождением внутренней энергии. Эта запасенная катализатором энергия может быть использована для активации молекулы CO_2 в сопряженном процессе хемосинтеза органических молекул с участием активированного водорода по реакции (13). В отсутствие сопряжения, взаимодействие водорода с CO_2 требует высокой температуры и давления. Поэтому использование гетерогенных катализаторов разложения сероводорода в качестве модельных объектов хемосинтеза может открыть перспективную возможность поиска и создания новых каталитических систем активации молекулы CO_2 в мягких условиях.

РОЛЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Таким образом, существует две температурной области реализации процесса разложения сероводорода (рис. 1). В высокотемпературной области реакция осуществляется без участия катализаторов в соответствии с законами классической равновесной термодинамики для изолированных систем. Введение катализатора не изменяет термодинамические характеристики процесса, но уменьшает энергетический барьер и время достижения равновесия путем увеличения скорости реакции в обоих направлениях.

В низкотемпературной области необратимая реакция разложения сероводорода может протекать **только** на поверхности твердых катализаторов или с участием ферментов биологических организмов в соответствии с законами неравновесной термодинамики для открытых систем, при этом состав конечных продуктов реакции зависит как от типа катализатора, так и условий проведения процесса (рис. 4).

В фундаментальной концепции академика Г.К. Борескова о единстве сущности гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа как явления Природы, сформулировано определение катализа как:

«возбуждение химических реакций или изменение их скорости под влиянием веществ – катализаторов, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакции...» [46].

Наши результаты полностью подтверждают эту концепцию для каталитического процесса, протекающего при температуре окружающей среды и атмосферном давлении в отсутствие внешних источников энергии. Твердый катализатор в открытых системах:

- ❖ Обеспечивает захват свободной энергии молекул субстрата – самопроизвольная экзотермическая хемосорбция;
- ❖ Обеспечивает протекание внутренних экзотермических процессов диссоциации молекул до атомарного адсорбированного состояния;
- ❖ Обеспечивает перераспределение внутренней энергии для образования новых химических связей в продуктах реакции;
- ❖ Обеспечивает накопление свободной энергии за счет вывода энтропии в окружающую среду в виде связанной энергии;
- ❖ Запасенная при диссоциации молекул субстрата энергия используется для десорбции продуктов реакции в газовую фазу;
- ❖ Дееспособность системы против внешних сил обеспечивается непрерывным поступлением свободной энергии в виде молекул субстрата;
- ❖ Движущей силой необратимых процессов является градиент концентраций на входе и выходе из системы, при отсутствии поступления свободной энергии процесс прекращается.

По-видимому, низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода является первым примером в гетерогенном катализе, когда используются принципы неравновесной биологической термодинамики открытой системы для обоснования возможности реализации каталитической реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Токсичный и «бесполезный» сероводород, не нашедший практического применения в жизнедеятельности человека, оказался той самой субстанцией, которая лежит в основе созданного природой процесса хемосинтеза органического вещества из CO_2 , заложившего фундамент биологической жизни на Земле. В отличие от химического аналога – воды, являющейся первоосновой существования биологических организмов, H_2S является поставщиком водорода и энергии для процессов жизнеобеспечения этих организмов. Эта исключительно важная роль сероводорода обусловлена, по-видимому, уникальным свойством этой молекулы – стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H_{298}^\circ = -4.82$ ккал/моль) является наименьшей среди всех известных потенциальных источников водорода, что означает минимальные энергозатраты при расщеплении молекулы. Движущей силой процессов разложения сероводорода в природе является образование конечных продуктов в основном электронном состоянии (т.е. обладающими минимальной свободной энергией) – синглетный водород, твердая сера и двухатомная молекула серы в основном триплетном состоянии. В то же

время, ежегодный прирост объемов сероводорода исчисляется сотнями миллионов тонн за счет деятельности анаэробных сульфатовосстанавливающих бактерий, что обеспечивает непрерывный круговорот сероводорода в природе.

В настоящее время нам известен единственный способ получения двухатомной газообразной серы в основном триплетном состоянии, стабильной молекулы, существующей при нормальных условиях неопределенно долгое время, путем низкотемпературного каталитического разложения сероводорода. Однако в живой природе это вещество синтезируется уже миллионы лет с участием ферментов серобактерий. Эти выводы существования триплетной серы базируются на наших экспериментальных, но косвенных доказательствах, а также на анализе многочисленных весьма противоречивых литературных данных. Для получения прямых доказательств наших выводов и предположений требуется постановка систематических целенаправленных экспериментальных и теоретических исследований. Поэтому основную цель этого обзора будем считать достигнутой, если сформулированные вопросы вызовут интерес у читателей для постановки исследований в этой новой и весьма привлекательной области химии сероводорода и серы.

Особый интерес представляют стандартные термодинамические параметры основного триплетного состояния двухатомной серы $\{(S_2) X^3\Sigma_g^-\}$, которая в настоящее время может быть получена только при низкотемпературном каталитическом разложении сероводорода. Приведенная в справочниках стандартная энтальпия образования двухатомной серы относится к возбужденному синглетному состоянию $\{(S_2) a^1\Delta_g\}$ этой молекулы. Однако, исходя из аналогии с молекулярным кислородом (табл. 1), стандартная энтальпия образования триплетной серы должна быть также приравнена нулю:

$$\Delta_f H_{298}^{\circ} (S_2 X^3\Sigma_g^-) = 0$$

В то же время, общепринятой термодинамической точкой отсчета является твердая орторомбическая α -сера. Для разрешения этой весьма непростой конфликтной ситуации следует сравнить полную энергию твердой α -серы с полной энергией 4-х молекул двухатомной триплетной серы. В Институте катализа были сделаны попытки рассчитать полную энергию циклооктасеры доступными квантово-химическими методами, однако пока безуспешно из-за сложности расчетов. Поэтому этот вопрос остается открытым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. – 2001. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 160 с. ISBN 5-93972-036-6. (пер. с англ.: *I. Prigogine, Introduction to thermodynamics of irreversible processes*, Springfield, Illinois, U.S.A., 1955).
2. Пармон В. Н. Термодинамика неравновесных процессов для химиков. С приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии: Учебное пособие. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2015. – 472 с.
3. Kaloidas V.E., Papayannakos, N.G. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulfide. Equilibrium studies on the system $H_2S/H_2/S_i$, ($i=1, \dots, 8$) in the gas phase. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1987, V. 12. P. 403-409.
4. Zaman J., Chakma A. Production of hydrogen and sulfur from hydrogen sulfide. // *Fuel Proc Technol*. 1995, V. 41. P. 159-198.
5. Luinstra E.A. Hydrogen from H_2S : Technologies and Economics. // *Sulfotech Research*. 1995. Calgary, Alberta, Canada. P. 1-122.
6. Haynie D.T. *Biological Thermodynamics*. Second edition. 2008. Cambridge University Press. The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK.
7. Lodish H., Berk A. *Molecular Cell Biology* (8th edition). 2016. New York : W. H. Freeman. 1280 p. ISBN-10: 1464183392.
8. Старцев А.Н., Захаров И.И., Ворошина О.В., Пашигрева А.В., Пармон В.Н. Низкотемпературное разложение сероводорода в условиях сочетания сопряженной хемосорбции и катализа. // *Доклады АН*. 2004. Т. 399. № 2, с. 217-220.
9. Захаров И.И., Старцев А.Н., Ворошина О.В., Пашигрева А.В., Чашкова Н.А., Пармон В.Н. Молекулярный механизм низкотемпературного разложения сероводорода в условиях сочетания сопряженной хемосорбции и катализа. // *Ж. Физ. Хим*. 2006. Т. 80. № 9, с. 1589-1596.
10. Startsev A.N., Kruglyakova O.V., Chesalov Yu.A., Ruzankin S.Ph., Kravtsov E.A., Larina T.V., Paukshtis E.A. Low Temperature Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide into Hydrogen and Diatomic Gaseous Sulfur. // *Topics in Catalysis*. 2013, V. 56. P. 969-980.
11. Startsev A.N., Kruglyakova O.V. Diatomic Gaseous Sulfur obtained at Low Temperature Catalytic Decomposition of Hydrogen Sulfide. // *J. Chem. Chem. Eng*. 2013, V. 7. P. 1007-1013.
12. Старцев А.Н. Круглякова, О.В., Рuzанкин С.Ф., Булгаков Н.Н., Чесалов Ю.А., Кравцов Е.А., Жейвот В.И., Ларина Т.В., Паукштис Е.А. Особенности низкотемпературного каталитического разложения сероводорода // *Ж. Физ. Хим*. 2014. Т. 88. С. 943-956. DOI: 10.7868/S004445371406034X
13. Startsev A.N., Bulgakov N.N., Ruzankin S.Ph., Kruglyakova O.V., Paukshtis E.A. The reaction thermodynamics of hydrogen sulfide decomposition into hydrogen and diatomic sulfur. // *J. Sulfur Chem.*, 2015. V. 36. N. 3. P. 234–239.
14. Старцев А.Н. Низкотемпературное каталитическое разложение сероводорода с получением водорода и двухатомной газообразной серы //

- Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 516-528. - DOI: 10.7868/S0453881116040122.
15. *Старцев А. Н.* Сероводород как источник получения водорода. // Изв. АН, Сер. хим., 2017, № 8, с. 1378-1397. DOI: 10.1007/s11172-017-1900-у.
 16. *Старцев А.Н.* Водород из сероводорода: инновация в энергетике и экологии. Природоподобная технология низкотемпературной каталитической переработки сероводорода для получения водорода. // Саарбрюкен : Lambert Academic Publishing, 2017. 104 с. ISBN 978-3-330-06753-0.
 17. *Старцев А.Н., Пашигрева А.В., Ворошина О.В., Захаров И.И., Пармон В.Н.,* // Патент РФ № 2,261,838, опубл. 10.10.2005.
 18. *Startsev A.N., Kruglyakova O.V., Chesalov Yu. A., Paukshtis E.A., Avdeev V.I., Ruzankin S.Ph., Zhdanov A.A., Molina I. Yu., Plyasova L.M.* Low temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide on metal catalysts under layer of solvent. // *J. Sulf. Chem.*, 2016. V. 37. N. 2. P. 229-240. DOI: 10.1080/17415993.2015.1126593.
 19. *Смирнов Б.М., Яценко А.С.* Димеры. Новосибирск, «Наука», 1997.
 20. *Kearns D.R.* Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen. // *Chem. Rev.*, 1971. V. 71. N. 4. P. 395—427. DOI: 10.1021/cr60272a004.
 21. *Schweitzer C., Schmidt R.* Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. // *Chem. Rev.* 2003, V. 103. N. 5. 1685—1757. DOI: 10.1021/cr010371d .
 22. *Benson S.W.* Thermochemistry and Kinetics of Sulfur-Containing Molecules and Radicals. // *Chemical Reviews*, 1978, Vol. 78. No 1. P. 23-35.
 23. *Старцев А.Н.* Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: ГЕО, 2007. 206 с.
 24. *A.N. Startsev.* Concept of acid-base catalysis by metal sulfides. *Catalysis Today*. 144 (2009) 350-357.
 25. *Alfonso D.R.* First-principles studies of H₂S adsorption and dissociation on metal surfaces. // *Surf. Sci.*, 2008, V. 602. P. 2758–2768. DOI: 10.1016/j.susc.2008.07.001.
 26. *E.J. Albenze, A. Shamsi, Density functional theory study of hydrogen sulfide dissociation on bi-metallic Ni–Mo catalysts.* *Surface Science* 600 (2006) 3202–3216.
 27. *D. R. Alfonso, A.V. Cuginia, D. C. Sorescu.* Adsorption and decomposition of H₂S on Pd(1 1 1) surface: a first-principles study. *Catalysis Today* 99 (2005) 315–322.
 28. *M.P. Hyman, B.T. Loveless, J.W. Medlin.* A density functional theory study of H₂S decomposition on the (111) surfaces of model Pd-alloys. *Surface Science* 601 (2007) 5382–5393.
 29. *D. E. Jiang and Emily A. Carter.* Adsorption, Diffusion, and Dissociation of H₂S on Fe(100) from First Principles. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 19140-19145.
 30. *Koestner R.J., Salmeron M., Kollin E.B., Gland J.L.* Adsorption and surface reactions of H₂S on clean and S-covered Pt(111). // *Surf. Sci.*, 1986, V. 172, No 3, P. 668.
 31. *Speller S., Rauch T., Bomermann J., Borrmann P., Heiland W.* Surface structures of S on Pd(111). // *Surf. Sci.*, 1999, V. 441. N. 1. P. 107-116.

32. *Fisher G.B.* Photoemission studies of H₂S, H₂ and S adsorbed on Ru(110): Evidence for an adsorbed SH species. // *Surf. Sci.*, 1979, V. 87. N. 1. P. 215-227.
33. *Hung W.-H., Chen H.-C., Chang C.-C., Hsieh J.-T., Hwang H.-L.* Adsorption and decomposition of H₂S on InP(100). // *J. Phys. Chem. B*, 1999. P. 3663-3668.
34. *Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. // М., АН СССР. 1962.
35. *Darwent B. de B.* Bond Dissociation Energies in Simple Molecules. 1970. NSRDS - NBS 31. Washington, DC: U.S. National Bureau of Standards. LCCN 70602101.
36. *Rodriguez J.A., Hrbek J., Kuhn M., Jirsak T., Chaturvedi S., Maiti A.* Interaction of sulfur with Pt(111) and Sn/Pt(111): Effects of coverage and metal–metal bonding on reactivity toward sulfur. // *J. Chem. Phys.*, 2000, V. 113. P. 11284-11292.
37. K. Christmann, G. Ertl. Interaction of hydrogen with Pt(111): The role of atomic steps. // Surf. Sci. V 60, No 2, P. 365-384.
38. *Poelsema B., Lenz K., Comsa G.* The dissociative adsorption of hydrogen on defect-"free"Pt(111). // *J Phys: Condens. Matter* , 2010. V. 22. P. 1-10.
39. *Autotrophic Bacteria. Schlegel, H.G.; Bowien, B. (Eds.)*, 1989. Madison, WI; Science Tech Publishers.
40. *Kleinjan W.E., de Keizer A., Janssen A.J.H.* Biologically produced sulfur. // *Top. Curr. Chem*, 2003, V. 230, P. 167 -188. DOI 10.1007/b12114.
41. *Старцев А.Н., Круглякова О.В., Чесалов Ю.А., Кравцов Е.А., Серкова А.Н., Супрун Е.А., Саланов А.Н., Зайковский В.И.* Водные растворы серы, полученной при низкотемпературном каталитическом разложении сероводорода. // *Ж. Физ. Хим*, 2015, т. 89, № 1, с. 24-28.
42. *Robertson L.A., Kuenen J.G.* The Colorless Sulfur Bacteria. // *Prokaryotes*. 2006, V. 2, P. 985–1011. DOI: 10.1007/0-387-30742-7_31.
43. *Dahl Ch., Prange A.* Bacterial sulfur globules: Occurrence, Structure and Metabolism. In: *Inclusions in Prokaryotes (J.M. Shively, Ed.)*. 2006. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg. P. 22 – 51. DOI 10.1007/7171_002.
44. *Pickering J., George G.N., Yu E.Y., Brune D.C., Tuschak Ch., Overmann J., Beatty J.T., Prince R.C.* Analysis of Sulfur Biochemistry of Sulfur Bacteria Using X-ray Absorption Spectroscopy. // *Biochemistry*. 2001, V. 40, P. 8138-8145.
45. *Pasteris J.D., Freeman J.J., Goffredi S.K., Buck K.R.* Raman spectroscopic and laser scanning confocal microscopic analysis of sulfur in living sulfur-precipitating marine bacteria. // *Chem. Geology*, 2001, V. 180, P. 3-18.
46. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. М., Наука, 1986. с. 3.

Табл. 1. Сопоставление энергии возбуждения трех наиболее достоверно изученных низко лежащих молекулярных орбиталей S₂ молекулы с молекулой кислорода O₂ (в см⁻¹) [19].

T_e – энергия электронного терма

Терм	$T_e^* O_2$	$T_e^* S_2$
$c^1\Sigma_u^-$	33 057	20 203
$b^1\Sigma_g^+$	13 195	7 981
$a^1\Delta_g$	7 923	4 395
$X^3\Sigma_g^-$	0	0

Табл. 5. Энергии разрыва химической связи (ккал/моль) при 0 К и 298 К [30].

Реакция диссоциации связи	D_0	D_{298}
$S_2 \rightarrow S + S$	98,5	99.8
$H_2 \rightarrow H + H$	103.3	104.2
$H_2S \rightarrow HS + H$	90.7	92.0
$SH \rightarrow S + H$	81.4	82.3

Табл. 2. Расчет DFT термодинамических параметров каталитического цикла разложения сероводорода на сульфидных катализаторах при комнатной температуре [8,9].

M = Co³⁺ или Ni⁴⁺ - ионы атома металла в d⁶ электронной конфигурации, которые являются активными центрами в составе активного компонента сульфидных катализаторов гидрообессеривания [23].

Стадия	Реакция	ΔH_{298} , ккал/моль
1	Молекулярная адсорбция $2 M + 2 H_2S^{(газ)} \rightarrow 2 (M - H_2S)_{(адс)}$	- 12.7
2	Диссоциативная хемосорбция $2 (M - H_2S)_{(адс)} \rightarrow 2 (M - SH)_{(адс)} + 2 H_{(адс)}$	- 16.0
3	Удаление первой молекулы водорода $2 (M - SH)_{(адс)} + 2 H_{(адс)} \rightarrow 2 M - (\mu-S_2)_{(адс)} + 2 H_{(адс)} + H_2^{(газ)} \uparrow$	- 0.2
4	Удаление второй молекулы водорода $2 M - (\mu-S_2)_{(адс)} + 2 H_{(адс)} \rightarrow 2 M - (\mu-S_2)_{(адс)} + H_2^{(газ)} \uparrow$	+ 25.5
5	Рекомбинация $2 M - (\mu-S_2)_{(адс)} \rightarrow 2 M + \frac{1}{4} S_{8(адс)}$	- 19.6
Б рутто	Каталитическая реакция $2 H_2S^{(газ)} \xrightarrow{\text{катализатор}} 2 H_2^{(газ)} \uparrow + \frac{1}{4} S_{8(адс)}$	- 23.0
Г аз. фаза	$2 H_2S^{(газ)} \rightarrow 2 H_2^{(газ)} \uparrow + \frac{1}{4} S_{8(тв)}$	+ 4.9

* – связанная (отработанная, «потерянная») энергия $T\Delta S$, рассеиваемая (диссипируемая) в окружающую среду, ккал/моль, которая не может быть использована для совершения полезного действия.

Табл. 3. Расчет DFT адсорбции и диссоциации молекулы сероводорода на поверхности монокристаллов металлов (ккал/моль)

	Стая	P	N	N	N	P	P	C	F
дия		t(111)	i(111)	i(111)	Ni- Mo)	d(111)	d(111)	u(111)	e(100)
	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{адс})}$	-	-	-	-	-	-	-	-
	M	21.0	12.9	12.6	18.4	16.4	12.0	6.0	10.6
					4				
I	TS*, E_a	+	+	+	8.1	+	?	+	+
		1.6	4.8	5.1	8.5			9.9	5.8
II	$\text{H}_2\text{S}_{(\text{адс})} \rightarrow \text{SH}_{(\text{адс})} + \text{H}_{(\text{адс})}$	-	-	-	-	-	-	-	-
		19.6	28.8	28.7	27.5	20.3	23.3	18.5	30.0
V	TS*, E_a	+	+	+	0.5	+	?	+	+
		0.6	0.2	0.3	0.5	0.9		9.2	6.5
	$\text{SH}_{(\text{адс})} \rightarrow \text{S}_{(\text{адс})} + \text{H}_{(\text{адс})}$	-	-	-	-	-	-	-	-
		18.2	20.8	20.5	26.8	16.8	20.3	13.9	30.0

I	ΔE	-	-	-		-	-	-	-
	diss.total	58.8	62,5	61.8	72. 2	53.5	55.6	34.8	70.6
	Лите ратура	[25]	[25]	[26]	[26]	[27]	[28]	[25]	[29]

TS*, E_a - переходное состояние, активационный барьер, ккал/моль

Табл. 4. Данные HREELS – high resolution electron energy-loss spectroscopy – спектроскопия высокого разрешения энергетических потерь электронов [30].

T*, K	Наблюдаемые частоты колебаний в спектрах HREELS, см ⁻¹					
	315	375	585	685	1170	2500
110	$\nu(\text{H}_2\text{S} - \text{Pt}) +$ $\nu(\text{HS} - \text{Pt})$	$\nu(\text{S} - \text{Pt})$	$\delta(\text{S} - \text{H})$		$a^{**}(\text{H}_2\text{S})$	$\nu(\text{H}_2\text{S})$
155		$\nu(\text{S} - \text{Pt})$	$\delta(\text{S} - \text{H})$	$\delta(\text{S} - \text{H})$	$a^{**}(\text{H}_2\text{S})$	$\nu(\text{H}_2\text{S})$
185		$\nu(\text{S} - \text{Pt})$				
350		$\nu(\text{S} - \text{Pt})$				

*- Температура регистрации спектра 110 К. После нагрева образца с адсорбированным сероводородом до указанной температуры в режиме ТПД (температурно-программируемой десорбции) образец охлаждался до 110 К для регистрации спектров.

** - адсорбированный сероводород. Для справки: ИК спектры свободной молекулы сероводорода – 1180, 2615 и 2625 см⁻¹.

Табл. 6. Роль катализаторов в реакциях разложения сероводорода с получением водорода и элементарной серы

«Пассивная» роль катализаторов в изолированной системе	«Активная» роль катализаторов в открытой системе
<ul style="list-style-type: none"> • Не смещает равновесие и не изменяет энтальпию и свободную энергию Гиббса • Ускоряет только термодинамически разрешенные при данных условиях газофазные реакции. • Снижает энергетический барьер E_a и ускоряет химические реакции в обоих равновесных направлениях одинаково • Не изменяет движущую силу процесса – рост энтропии до максимально возможного в данных условиях значения • Система не реакционно-способна и не совершает работу против внешних сил 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Обеспечивает захват кинетической энергии молекул субстрата – самопроизвольная экзотермическая хемосорбция сероводорода; ❖ Обеспечивает протекание внутренних экзотермических процессов диссоциации молекул сероводорода до атомарного адсорбированного состояния водорода и серы; ❖ Обеспечивает перераспределение внутренней энергии для образования новых химических связей в продуктах реакции; ❖ Обеспечивает накопление свободной энергии за счет вывода энтропии в окружающую среду – диссипация связанной энергии; ❖ Запасенная при диссоциации молекул субстрата свободная энергия используется для десорбции продуктов реакции в газовую фазу; ❖ Дееспособность системы против внешних сил обеспечивается непрерывным поступлением свободной энергии в виде молекул субстрата; ❖ Движущей силой процесса является образование продуктов реакции в основном электронном состоянии (молекулярный водород, твердая сера или двухатомная газообразная сера в триплетном состоянии), т.е. обладающими наименьшей свободной энергией. ❖ Движущей силой необратимых процессов является градиент концентраций на входе и выходе из системы, при отсутствии поступления свободной энергии процесс прекращается.

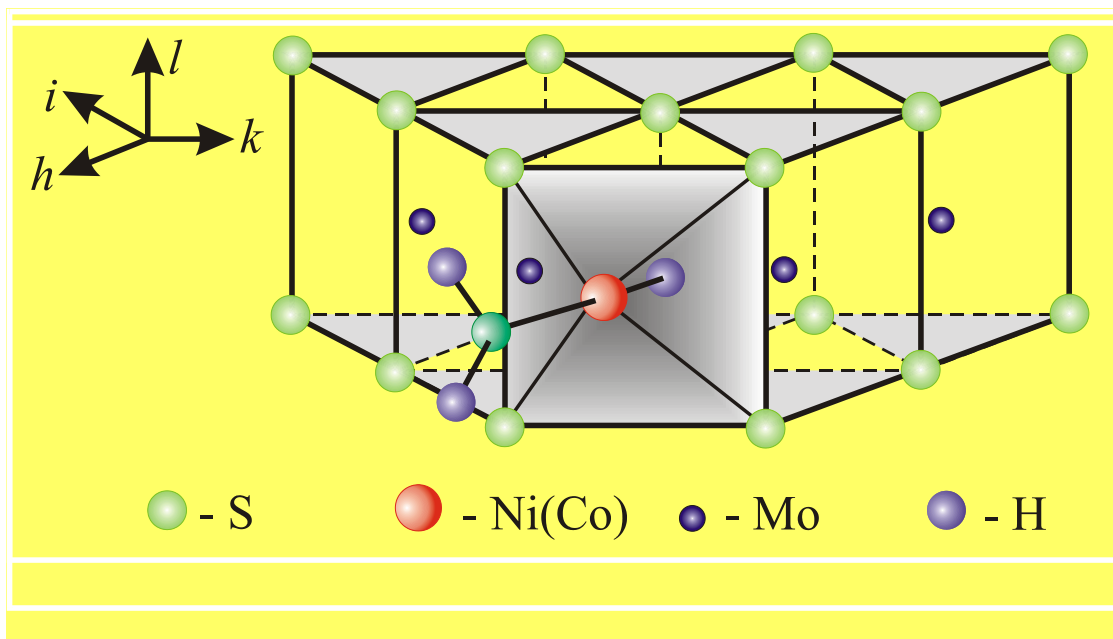
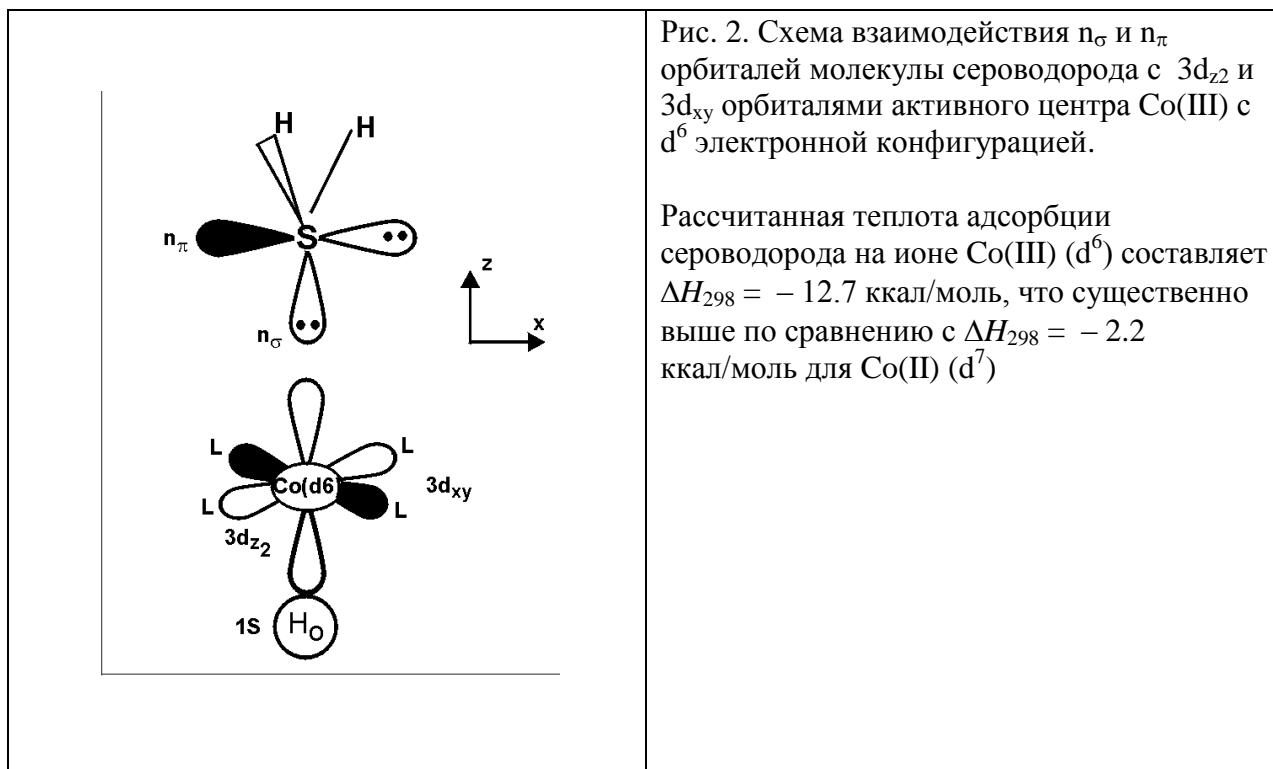


Рис. 1. Структура активного компонента сульфидных катализаторов с окклюдированным атомом водорода



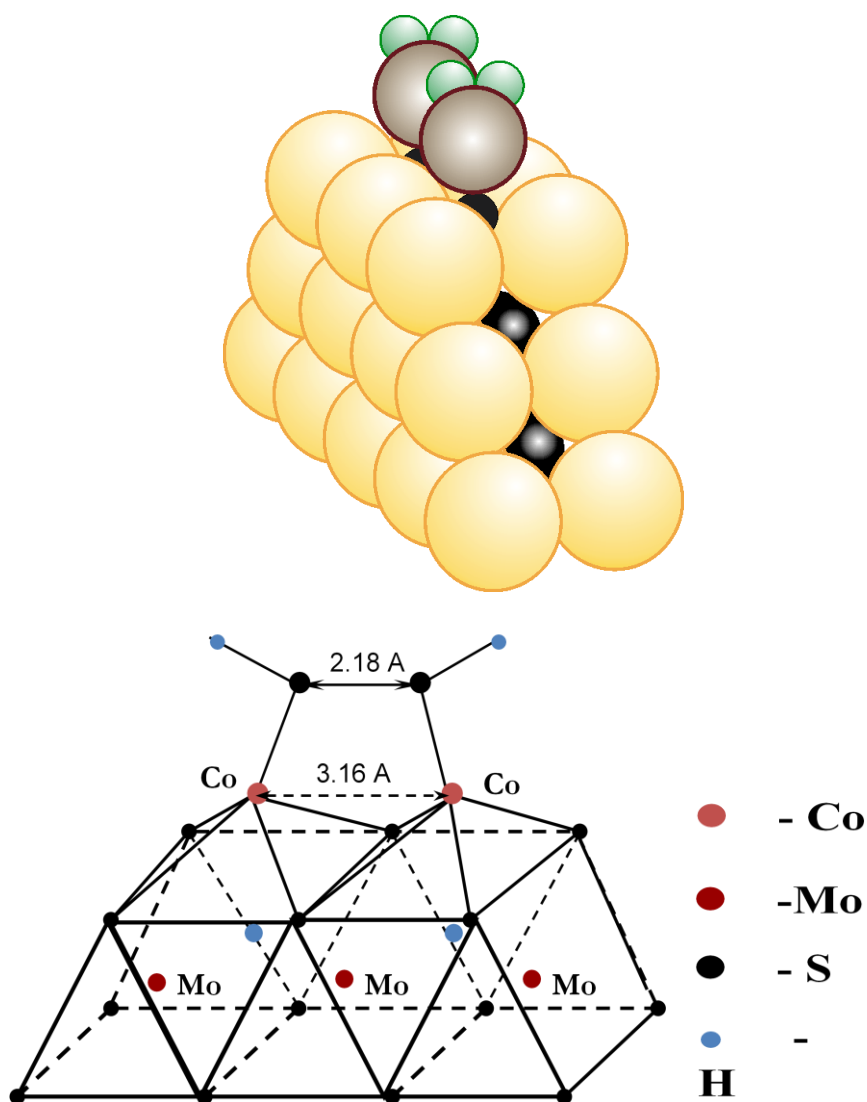


Рис. 3. Фрагмент электронейтральной макромолекулы активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки [23,24] с двумя молекулами сероводорода, адсорбированными на двух соседних атомах Co(III) и Ni(IV), которые имеют d^6 электронную конфигурацию, благодаря их химическому взаимодействию с окклюдируемым атомом водорода.

Внизу: попарное сближение двух молекул сероводорода, адсорбированных на двух соседних атомах Co(III) и Ni(IV), сопровождающееся образованием химической связи сера – сера в адсорбированной молекуле дисульфана и удалением молекулы водорода в газовую фазу [8,19,23,24]. Для справки: межатомное расстояние сера – сера в свободной молекуле H_2S_2 составляет 2.06 Å.

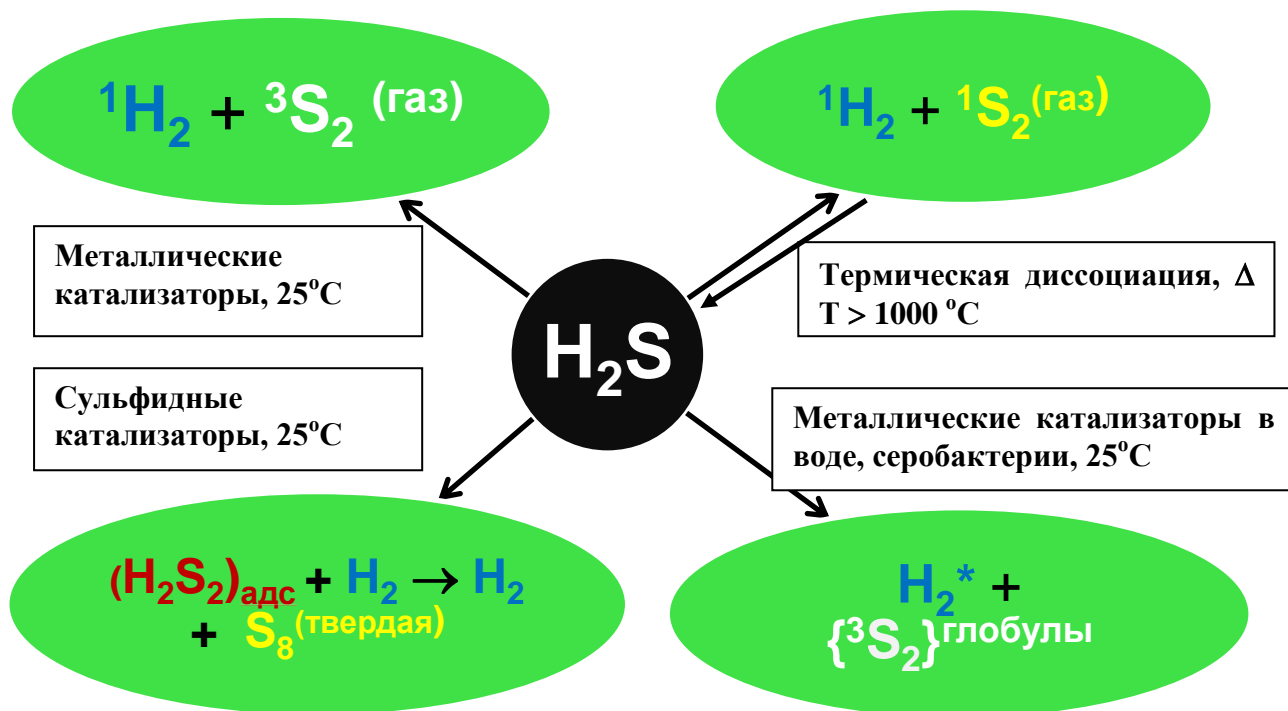


Рис. 4. Разложение сероводорода на водород и элементарную серу