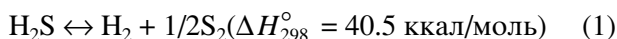


НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА  
В УСЛОВИЯХ СОЧЕТАНИЯ СОПРЯЖЕННОЙ ХЕМОСОРБЦИИ  
И КАТАЛИЗА© 2004 г. А. Н. Старцев, И. И. Захаров, О. В. Ворошина,  
А. В. Пашигрева, академик В. Н. Пармон

Поступило 13.07.2004 г.

Сероводород,  $H_2S$  является одним из основных побочных продуктов нефте- и газопереработки, гидрометаллургии, газификации углей. В больших количествах (до 50–80%) сероводород содержится в месторождениях газового конденсата и природного газа, является типичным продуктом разложения многих минеральных и органических веществ. Одновременно с этим сероводород является сильным ядом, приводящим к отравлению живых организмов. Поэтому отходящие газы всех промышленных производств требуют тщательной очистки от сероводорода. В то же время сероводород может быть исходным сырьем для производства ценного химического продукта – водорода [1].

Прямое термическое разложение сероводорода на водород и серу по реакции



является сильно эндотермическим процессом, который может быть осуществлен лишь при высоких температурах. Стоимость получаемого таким способом водорода существенно выше его стоимости при получении известными способами из углеводородного сырья. Фотохимическое, плазмохимическое, электрохимическое и ферментативное разложение сероводорода по реакции (1) по той же причине также не нашло широкого распространения [1]. Поэтому большинство промышленных процессов утилизации сероводорода базируется на хорошо отработанной технологии окисления  $H_2S$  с помощью  $SO_2$  в элементарную серу по методу Клауса. В настоящее время разработаны также способы прямого парциального окисления сероводорода кислородом до элементарной серы и воды. Однако во всех вариантах окисления водород “теряется” в виде воды.

В то же время использование специальным образом подобранных катализаторов позволяет направить реакцию разложения сероводорода по новому маршруту, что может существенно понизить температуру, необходимую для ее реализации.

В настоящей работе рассмотрено низкотемпературное разложение водорода в условиях сочетания сопряженной хемосорбции и катализа.

Эксперименты проводили следующим образом. Катализатор  $(Co, Mo)Al_2O_3$  загружали в кварцевый реактор, осерняли в потоке  $H_2S$  при температуре  $400^\circ C$  в течение 1 ч и охлаждали до  $200^\circ C$ , после чего катализатор продували в токе аргона и охлаждали до комнатной температуры. Затем на катализатор подавали смесь 1 об. %  $H_2S$  в аргоне, газовую фазу после реактора анализировали на газовом хроматографе, а выходящий поток газа пропускали через абсорбер с раствором ацетата цинка для улавливания непрореагировавшего сероводорода.

В начальный период времени на выходе из реактора сероводород отсутствует, а концентрация водорода достигает 0.7 об. %. С течением времени концентрация водорода снижается до нуля, и в этот момент начинает появляться непрореагировавший

**Таблица 1.** Изменение удельной поверхности и объема пор сульфидного катализатора  $(Co, Mo)Al_2O_3$  в периодическом процессе разложения сероводорода при комнатной температуре и нагреве катализатора в замкнутом объеме. Емкость катализатора по сероводороду за один цикл – 0.77 мас. %

Параметр	До	После	Изменение
	эксперимента		
$S_{уд}$ пор, $m^2/g$	139	127	12
$V$ пор, $cm^3/g^*$	0.445	0.357	0.088
Масса катализатора, $g^{**}$	4.130	4.293	Масса серы 0.163

\* Масса серы 0.18 г (4.3 мас. %).

\*\* Масса серы 3.9 мас. %.

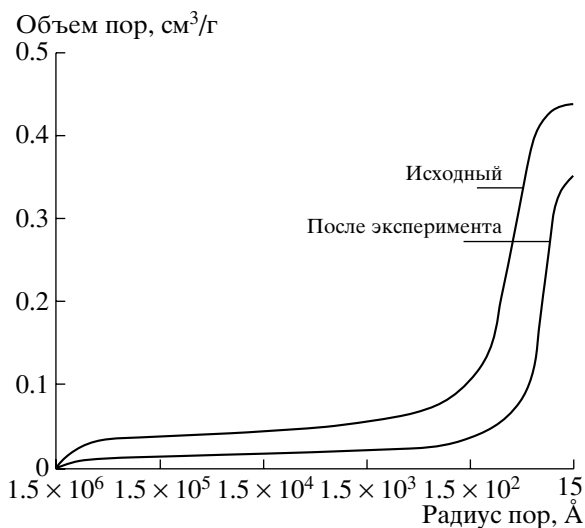


Рис. 1.

сероводород. Количество адсорбированного сероводорода определяли как разность между количеством поданного и уловленного в абсорбере. Для оптимального катализатора количество адсорбированного за один цикл сероводорода соответствовало 1 моль  $\text{H}_2\text{S}$ /моль Co. После насыщения катализатора сероводородом его подачу прекращали, вход и выход реактора перекрывали и катализатор нагревали в замкнутом объеме до температуры 40–70°C для завершения реакции разложения адсорбированного сероводорода. Затем катализатор охлаждали до комнатной температуры и вновь подавали смесь сероводорода в аргоне. Такие циклы адсорбция–нагрев в замкнутом объеме повторяли несколько раз без изменения адсорбционной емкости катализатора. Нагрев катализатора в замкнутом объеме сопровождается появлением твердой серы на холодных стенках реактора, поэтому после нескольких циклов адсорбция–нагрев катализатор выгружали, взвешивали и измеряли его пористую структуру методом ртутной порометрии

(рис. 1, табл. 1). Увеличение массы катализатора хорошо согласуется с количеством серы, определенным из уменьшения объема пор (табл. 1).

Для обоснования термодинамической возможности протекания реакции разложения сероводорода при комнатной температуре нами рассчитан энергетический профиль реакции  $2\text{H}_2\text{S} \Rightarrow 2\text{H}_2 + 1/4\text{S}_8$  на поверхности модельного кобальтового катализатора в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3P86 [2, 3] и double- $\xi$  базисом 6-31G(*d*, *p*) с включением поляризационных *d*- и *p*-функций. В качестве модели активных центров рассмотрен биядерный комплекс  $(\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}_0)_2\text{S}_2(\text{SH}_2)_4$  [4]. Оптимизация геометрических параметров молекулярной структуры проведена с использованием эффективного потенциала (CEP) для внутренних оболочек атомов кобальта и double- $\xi$  базиса (31G) для валентных орбиталей металла (CEP-31G) [5, 6]. Атомы кобальта в комплексе  $(\text{Co}-\text{H}_0)_2\text{S}_2(\text{SH}_2)_4$  находятся в вершине квадратной пирамиды и приподняты над плоскостью из четырех атомов серы на расстояние 0.5 Å в соответствии с экспериментальными значениями для активного компонента сульфидных катализаторов Co/MoS<sub>2</sub> [7]. На рис. 2 показана диссоциативная хемосорбция сероводорода на ионах кобальта Co(II) без окклюдированного водорода (рис. 2а) на ионах Co(III), *d*<sup>6</sup>-электронная конфигурация которых формируется путем окислительного присоединения водорода [8] и сопровождается образованием поверхностных центров сероводорода на катализаторе с окклюдированным водородом H<sub>0</sub> (рис. 2б). В табл. 2 приведены рассчитанные термодинамические параметры диссоциативной хемосорбции сероводорода на этих центрах. Рассчитанные поверхностные структуры оптимизированы для минимума полной энергии ( $E_{\text{total}}$ ). Как следует из расчетов (табл. 2), хемосорбция сероводорода на ионах Co(II) характеризуется положительным значением изменения свободной энергии Гиббса, поэтому этот процесс не может протекать самопроизвольно при

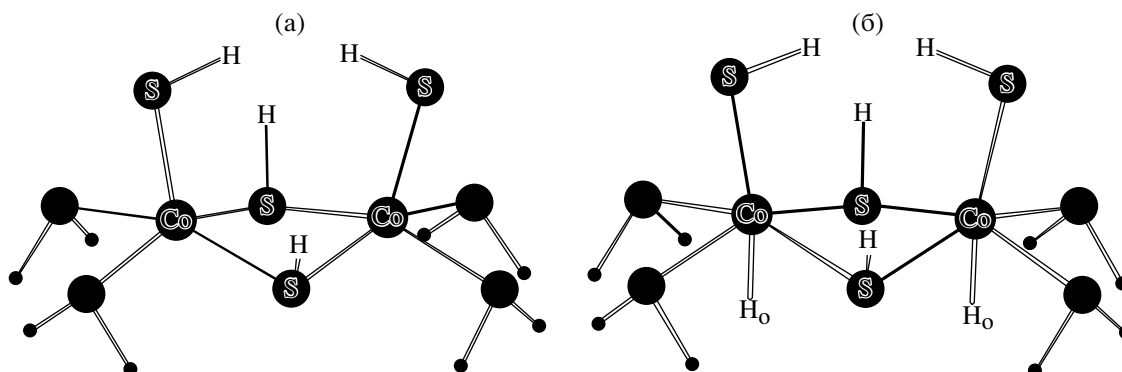


Рис. 2.

комнатной температуре. В то же время диссоциативная хемосорбция сероводорода на ионах Co(III) является экзотермическим процессом и может самопроизвольно протекать уже при комнатной температуре без энергии активации [4].

Аналогичные расчеты термодинамических параметров для молекулярной системы  $[(\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}_0)_2\text{S}_2(\text{SH}_2)_4 + 2\text{H}_2\text{S}]$  выполнены для последовательности стадий разложения сероводорода с получением конечных продуктов – водорода и элементарной серы:

молекулярная адсорбция  $\Rightarrow$  диссоциативная хемосорбция  $\Rightarrow$  образование связи S–S в поверхностном интермедиате  $2\text{M}-\mu(\text{S}_2)_a$  с выделением первой молекулы водорода в газовую фазу  $\Rightarrow$  выделение второй молекулы водорода в газовую фазу  $\Rightarrow$  образование октасеры по реакции  $(\text{S}_2 \rightarrow 1/4\text{S}_8)$ .

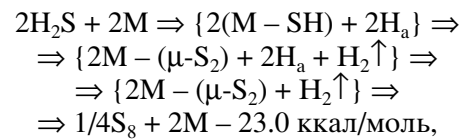
Рассчитанный энергетический профиль последовательности данных элементарных стадий изображен на рис. 3, а соответствующие термодинамические параметры для каждой стадии сведены в табл. 3. Как следует из табл. 3 и рис. 3, первые три стадии этого процесса могут протекать самопроизвольно при комнатной температуре и лишь удаление второй молекулы водорода из поверхностных интермедиатов требует затрат энергии извне. Самая энергоемкая стадия – удаление поверхностного интермедиата  $\text{S}_2$  в газовую фазу в молекулярной форме, потребовала бы значительных затрат энергии (гипотетическая стадия  $2\text{Co} + \text{S}_2 \uparrow$ , рис. 3), однако в данном случае существует сильно экзотермический процесс рекомбинации (олигомеризации) молекулярной серы  $\text{S}_2$  в циклооктасеру. Энергии, выделяющейся в результате рекомбинации (олигомеризации) серы,

**Таблица 2.** Рассчитанные значения термодинамических параметров для диссоциативной адсорбции сероводорода на ионах кобальта с различной электронной конфигурацией

Параметр	Co(II), $d^7$ рис. 2(a)	Co(III), $d^6$ , рис. 2(б)
DFT/B3P86 расчет: $E_{\text{total}}$ , ат. ед.	-3469.19206	-3470.50800
$S$ , кал/(моль · К)	142.8	144.6
$\Delta H_a$ , ккал/моль	+2.2	-28.7
$\Delta S$ , кал/(моль · К) ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ )	-37.7	-37.8
$\Delta G$ , ккал/моль, для $T = 298$ К	+14.4	-17.5

вполне достаточно, чтобы компенсировать затраты энергии на удаление второй молекулы водорода. Поэтому конечное состояние системы (стадия V на рис. 3) энергетически существенно ниже ( $\Delta G = -7.2$  ккал/моль) исходного состояния, и в целом реакция разложения сероводорода может протекать самопроизвольно при комнатной температуре.

Действительно, нами экспериментально подтверждено существование новой каталитической реакции



(M – поверхностный ион переходного металла), которая самопроизвольно и необратимо протека-

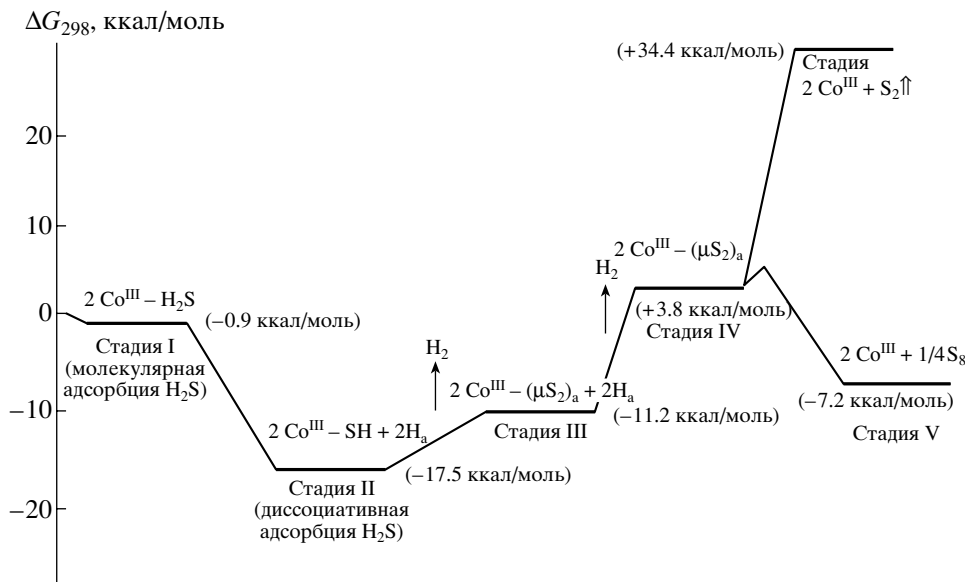


Рис. 3.

**Таблица 3.** Квантово-химический расчет термодинамических параметров последовательных стадий каталитического разложения сероводорода при комнатной температуре

Стадия	Реакция	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , ккал/моль · К	$\Delta G$ , ккал/моль
1	Молекулярная адсорбция $2M + 2H_2S_{(r)} \Rightarrow 2(M - H_2S)$	-12.7	-39.6	-0.9
2	Диссоциативная хемосорбция $2(M - H_2S) \Rightarrow 2(M - SH) + 2H_a$	-16.0	+2.2	-16.6
3	Удаление первой молекулы водорода $2(M - SH) + 2H_a \Rightarrow 2M - (\mu S_2) + 2H_a + H_{2(r)}$	-0.2	-21.9	+6.3
4	Удаление второй молекулы водорода $2M - (\mu S_2) + 2H_a \Rightarrow 2M - (\mu S_2) + H_{2(r)}$	+25.5	+35.1	+15.0
5	Рекомбинация $2M - (\mu S_2) \Rightarrow 2M + 1/4 S_{8(a)}$	-19.6	-29.0	-11.0
Брутто	Каталитическая реакция $2H_2S_{(r)} \Rightarrow 2H_{2(r)} + 1/4 S_{8(a)}$	-23.0	-53.2	-7.2
	Реакция в газовой фазе* $H_2S_{(r)} \Rightarrow H_{2(r)} + 1/8 S_{8(r)}$	+63.1	-43.3	+76.0

\* Термодинамические параметры взяты из [9].

ет на твердых катализаторах уже при комнатной температуре со 100%-ной конверсией и селективностью по сероводороду [10].

Таким образом, в Институте катализа им. Г.К. Борескова экспериментально подтверждена возможность протекания новой каталитической реакции низкотемпературного разложения сероводорода на водород и элементарную серу, которая самопроизвольно протекает уже при комнатной температуре. Термодинамической движущей силой процесса, обеспечивающей возможность протекания процесса разложения сероводорода, является образование связи S-S на стадии сопряженной хемосорбции двух молекул сероводорода на двух смежных ионах металла с соответствующей электронной конфигурацией и выделением первой молекулы водорода в газовую фазу. Закрытие каталитического цикла обеспечивается рекомбинацией молекулярной серы  $S_2$  в циклооктасеру и выделением второй молекулы водорода в газовую фазу.

Авторы признательны Российскому Фонду Фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 04-03-32188).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пармон В.Н. // ЖОХ. 1992. № 8. С. 1703–1709.
2. Perdew J.P. // Phys. Rev. 1986. V. B33. P. 8822.
3. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
4. Захаров И.И., Старцев А.Н. В сб.: VI Рос. конф. "Механизмы каталитических реакций", 1–5 октября 2002 г. М., 2002. Т. 2. С. 147.
5. Cundary T.R., Stevens W.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5555.
6. Frish M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. // Gaussian 92/DFT. Revision G.2. Pittsburg: Gaussian Inc., 1993.
7. Старцев А.Н., Захаров И.И. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 6. С. 579–601.
8. Старцев А.Н., Захаров И.И., Аксенов Д.Г. и др. // ДАН. 1998. Т. 358. № 2. С. 207–209.
9. Benson S.W. // Chem. Rev. 1978. V. 78. № 1. P. 23–35.
10. Старцев А.Н., Загоруйко А.Н., Бальжиниматов Б.С., Сидякин М.В., Кузнецов П.А., Захаров И.И. // Патент РФ № 2216506, 2003.