

Некаталитическое окисление диоксида серы

© Туктарова¹⁺ Айгуль Игоревна, Бараева^{1*} Линара Рифатовна,
Сабахова² Гузеля Игоревна, Юсупова¹ Алсу Ансаровна
и Ахметова¹ Резида Тимерхановна

¹ Кафедра технологии неорганических веществ и материалов. Институт нефти, химии и нанотехнологий. Казанский национальный исследовательский технологический университет.
ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: (843) 238-56-94. E-mail: office@kstu.ru, baraeva.linara@yandex.ru

² Отдел увеличения нефтеотдачи пластов. Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти ОАО «Татнефть». ул. М. Джалиля, 32. г. Бузульма, 423230.
Республика Татарстан. Россия. Тел.: (855) 947-85-55. E-mail: sabahova.guzel@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: диоксид серы, серная кислота, триоксид серы, окисление, энергия активации, квантово-химические расчеты.

Аннотация

Проведено теоретическое исследование процесса окисления диоксида серы без катализатора с использованием квантово-химической программы Priroda 6. Данная программа является доступным программным пакетом для научной и учебной работы, она не требует больших временных затрат и позволяет получить высокую точность расчетов, а так же есть возможность проводить параллельные расчеты. Программа-визуализатор ChemCraft использовалась для моделирования процесса. В ходе исследования механизма процесса окисления диоксида серы для синглетного состояния выявлено, что данный процесс является сложным и многостадийным, в ходе реакции возможно образование нескольких продуктов. На первой стадии исследуемого процесса отделяются две молекулы SO₃, далее происходит перегруппировка с образованием комплекса SO₅ и SO. Затем путь процесса делится на две параллельно протекающие стадии. Одна из стадий приводит к образованию, вероятнее всего, конечных продуктов SO₃, SO и O₂. Другая же параллельно протекающая стадия ведет к образованию побочных продуктов SO₄ и SO₂. Наиболее энергоемкой стадией является вторая, E_{акт} = 232 кДж/моль. По полученным данным построена энергетическая диаграмма пути реакции окисления диоксида серы. Для всех участков процесса рассчитаны термодинамические характеристики, а для стадий найдены значения энергии активации и тепловые эффекты. Все стадии, кроме второй, идут самопроизвольно с низкой энергией активации, третья стадия преодолима в температурных условиях синтеза. Большая часть активационного барьера гомогенного окисления диоксида серы обусловлена затратой энергии на разрыв связи S-O и переходом одного атома кислорода к молекуле SO₄ с образованием комплекса SO₅. Полученные данные, а именно вторая энергия активации, доказывают необходимость проведения процесса в присутствии катализатора. При подборе катализаторов процесса окисления следует учесть вероятность молекулы диоксида серы реагировать с атомами кислорода, связанным с катализатором менее прочно, чем друг с другом в молекуле O₂, для преодоления энергетического барьера.