

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРОВОДОРОДА И КИСЛОРОДА С АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

С.В. Журавский<sup>1</sup>, А.А. Каленюк<sup>1</sup>, Н.Т. Картель<sup>1</sup>, Ю.А. Тарасенко<sup>1</sup>,  
В.Д. Хаврюченко<sup>2</sup>, Ю.А. Безносик<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина

<sup>2</sup>Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова 13, Киев, Украина

<sup>3</sup>Национальный технический университет Украины «КПИ»

*Проведено квантово-химическое моделирование процессов окисления сероводорода и восстановления кислорода на активном угле. Расчеты взаимодействия хиноидных групп активных углей с молекулами сероводорода показывают возможность прохождения данного процесса с образованием аморфной смеси  $H_2S_x$  и молекулярной серы. Процесс регенерации углей осуществляется за счет окисления гидроксильных групп до хиноидных. Установлено, что высокоспиновые состояния кластеров, моделирующих фрагменты структуры активного угля, способствуют облегченному протеканию Red/Ox-процессов.*

### Введение

Сероводород и низшие меркаптаны весьма распространенные в окружающей среде соединения. С одной стороны, они – токсичные загрязнителями, а с другой – источники дешевого сырья для химической промышленности (элементарная сера и водород). Известно, что воды Черного моря уже на глубине ~200 м содержат значительные запасы растворенного сероводорода, который при окислении его кислородом воздуха может служить также существенным энергетическим ресурсом. В связи с этим изучение закономерностей окисления  $H_2S$  представляется актуальной научной и важной практической задачей.

Известно много способов извлечения сероводорода из газовойоздушных и жидких смесей. В наиболее простых используются его кислотные свойства, что делает возможным поглощение  $H_2S$  из разбавленных газовых смесей сильными основаниями с образованием гидросульфидов [1]. Для улавливания  $H_2S$  при его высоких содержаниях в газовых смесях служит так называемый «Клаус-процесс», базирующийся на взаимодействии  $H_2S$  и  $SO_2$ . При этом образуются элементарная сера и вода, а необходимый (для процесса) сернистый газ получают при сжигании на воздухе некоторой части  $H_2S$ .

Сероводород, образующийся из серосодержащих органических соединений при гидродесульфуризации жидких нефтепродуктов, удаляется путем взаимодействия его с водными растворами хиноидных соединений [2–5], например *n*-хинона, по схеме:



где поглотители сероводорода – хиноны (**Q**) восстанавливаются до гидрохинона (**H<sub>2</sub>Q**), а образующаяся элементарная сера утилизируется. Регенерация поглотителя (окисление гидрохинона до хинона) осуществляется продувкой отработанного раствора воздухом [6]:



В связи с низкой растворимостью хинона и гидрохинона в воде, но повышенной их растворимостью в нефтепродуктах, для предотвращения уноса поглотителя в технологии используются их сульфокислоты, которые водорастворимы в виде ионов, а как полярные вещества – плохо или практически нерастворимы в нефтепродуктах. Отметим также, что соединения хиноидного типа (антрахинондисульфокислоты) используются как переносчики кислорода в многокомпонентных поглотительных растворах, содержащих в качестве катализаторов окисления сероводорода кислородом воздуха соли переходных металлов [7] (например, ванадаты в так называемом «Стретфорд-процессе»).

Простым и распространенным способом удаления сероводорода из газоздушных смесей является его сорбция и каталитическое окисление кислородом воздуха (так называемая окислительная сорбция [8]) на активных углях (АУ) при комнатной или повышенной температурах [9, 10]. Этот процесс уже реализуется на практике [11], причем наиболее эффективно он проходит на модифицированных азотом АУ (синтетических и природных) [12, 13].

В литературе по изучению механизмов окисления  $H_2S$  отсутствует рассмотрение этого процесса на атомном уровне с привлечением методов квантовой химии. В данной работе представлены результаты моделирования процессов взаимодействия сероводорода и кислорода с функциональными группами АУ при окислительной сорбции.

#### **Система «Активный уголь – сероводород, кислород, вода»**

В настоящей работе рассматривается адсорбционная система



где [C] – АУ, в том числе модифицированные азотом и кислородом;  $H_2S$ ,  $H_2O$  – «сероводородная вода»,  $O_2$  – растворенный в воде и/или адсорбированный на поверхности АУ кислород.

#### **Активные угли**

АУ – полимерные полупроводники, фрагменты структуры которых образованы связанными между собой графитоподобными слоями. Благодаря наличию практически делокализованных электронов, свободно перемещающихся по системам сопряженных  $\pi$ -связей, угли характеризуются узкой запрещенной зоной и низким удельным сопротивлением. Именно наличие областей полисопряжения, а также возможное присутствие в матрице АУ различных гетероатомов (особенно кислорода и азота) и поверхностных функциональных групп (в частности хиноидных и гидроксильных) обуславливают многие специфические особенности их поведения [14–17]:

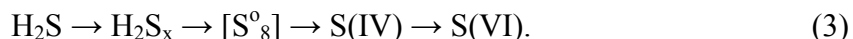
1) АУ характеризуются выраженной способностью к молекулярной сорбции, поверхностному комплексообразованию и ионному обмену.

2) АУ способны принимать непосредственное участие в окислительно-восстановительных и каталитических процессах, протекающих на их поверхности.

3) Принципиальным для понимания особенностей химизма окислительно-восстановительных процессов на АУ является мультиплетность системы. Поскольку угольные кластеры, моделирующие фрагменты окисленных графеновых плоскостей, изначально находятся в высокоспиновых состояниях, то реакции с переносом спиновых плотностей проходят на таких системах особенно легко [18].

## Сероводород

Сероводород – сильный восстановитель; окисление его может проходить через ряд промежуточных состояний серы, вплоть до наивысшей:



При этом образуются полисульфиды, молекулы которых характеризуются различной протяженностью и строением, имеет место диспропорционирование различных степеней окисления серы, как правило, по свободнорадикальному механизму. Следует отметить что при комнатной температуре окисление сероводорода идет до элементарной серы; образование более высоких степеней окисления серы возможно, но такие соединения сразу же диспропорционируют до  $\text{S}^0$ .

Сероводород хорошо растворим в воде, тогда как элементарная сера гидрофобна и выделяется в растворах в виде коллоидных частиц, которые при окислительной сорбции осаждаются в виде пленки на поверхности АУ.

## Кислород

В реальных условиях кислород всегда присутствует в системе (\*) – адсорбированный на поверхности АУ и растворенный в воде. Кислород способен «оксигенировать» АУ, образуя промежуточные молекулярные комплексы на поверхности. Кислород в таких комплексах оказывается более реакционноспособен, чем в виде молекулы  $\text{O}_2$  и, взаимодействуя с поверхностью АУ, может образовывать свободные радикалы [19]. Молекулярный кислород может находиться в синглетном или триплетном спиновых состояниях, причем в синглетном состоянии он более активен.

## Вода

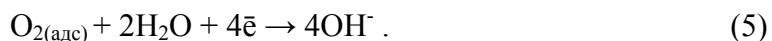
Практически на поверхности АУ всегда присутствует некоторое количество воды, но если даже предположить что изначально воды нет, она образуется собственно в процессе окисления сероводорода. Наличие пленки воды на поверхности АУ существенно для окисления сероводорода, так как обеспечивает ионное сопряжение процессов с переносом заряда.

## Сопряжение Red | Ox - процессов в системе (\*)

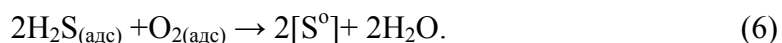
При сорбции на поверхности АУ молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  подвергаются окислению с образованием осадка элементарной серы и подкислением водной пленки:



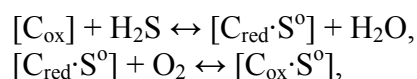
При контакте системы (\*) с атмосферой происходит восстановление адсорбированного и растворенного в воде кислорода:



В системе (\*) имеет место сопряжение Red | Ox - процессов (4) и (5):



Таким образом, при взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{O}_2$  на поверхности АУ протекают следующие реакции:

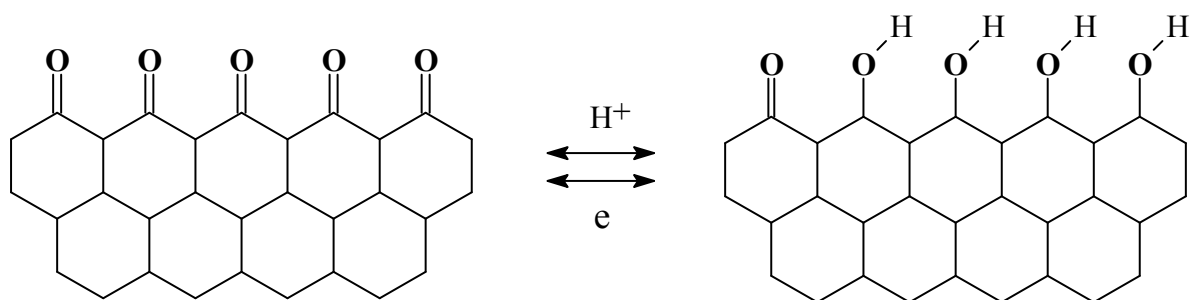


где  $C_{ox}$  – АУ с поверхностными хиноидными группами,  $C_{red}$  – АУ с поверхностными гидроксильными группами,  $S^0$  – элементарная сера.

### Методология

С учетом того, что в состав АУ обычно входят различные кислородсодержащие функциональные группы, в том числе и хиноидные, в данной работе с привлечением методов квантовой химии было проведено моделирование процессов в системе (\*) в газовой фазе и в присутствии молекул воды и активных углей (включая допированные гетероатомами).

Для расчетов в качестве модели кислородсодержащего АУ был использован графитоподобный кластер, терминированный хиноидными или ОН-группами, с учетом обратимости равновесий в системах типа «хинон – гидрохинон» (рис.1), а также аналогичный кластер который содержит гетероатомы азота.



**Рис. 1.** Структуры исходного углеродного кластера Q5 с хиноидной структурой (слева) и кластера Q5H4, образующегося при восстановлении хиноидных групп (справа).

Для учета влияния воды использовали супермолекулярное приближение, когда реагирующие молекулы или активные центры модельной системы окружаются набором молекул воды, геометрия и положение которых оптимизируется. Таким образом, молекулы растворителя «отслеживают» ход химической реакции (изменение пространственного и электронного строения реакционных центров) и учитывают роль среды в данном процессе.

Для моделирования химических превращений в системах использовали стандартное приближение «координаты химической реакции», которое базируется на понятии гиперповерхности потенциальной энергии (ГПЭ) [20], где каждой точке многомерной поверхности соответствует определенное взаимное расположение атомов. Удобной формой представления хода химической реакции является график зависимости теплоты образования системы ( $X$ , ккал/моль) от обобщенной координаты реакции ( $Y$ ), которая отражается в проекции движения точки на ГПЭ от реагентов к продуктам реакции.

В связи с необходимостью расчета большого числа модельных систем применяли метод РМЗ [21], реализованный в программе «QuChem» [22]. Для точного учета электронных эффектов использовали неограниченный метод Хартри – Фока как для синглетного, так и для высших мультиплетных состояний.

Основным энергетическим параметром, который использовали для описания состояния изучаемых систем, а также их текущих положений на ГПЭ, служит вычисляемая квантово-химически теплота образования. Она соответствует термодинамически (экспериментально) определяемым значениям теплот образования отдельных молекул и находится по формуле:

$$\Delta H_f = E_{Elect} + E_{Nuc} - \sum E_{el}^A + \sum \Delta H_f^A, \quad (7)$$

где  $\Delta H_f$  – теплота образования системы,  $E_{Elect}$  – ее электронная энергия,  $E_{Nuc}$  – энергия остова-остовного отталкивания,  $\sum E_{el}^A$  – вычисляемая энергия образования газообразного атома из его иона,  $\sum \Delta H_f^A$  – экспериментальные теплоты образования атомов (справочные данные).

Для корректного представления состояния исходных веществ (без искажения их структуры) начальное приближение пространственного расположения взаимодействующих молекул было выбрано таким образом, чтобы атомы соседних молекул находились на расстояниях, превышающих сумму их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Проведенные предварительные расчеты взаимодействия в молекулярных системах «H<sub>2</sub>S – хинон» и «O<sub>2</sub> – гидрохинон» подтвердили адекватность выбранной модели, позволили учесть роль и влияние воды в этом процессе и показали возможность применения такого подхода для описания поведения угольных систем в кластерном приближении [23, 24].

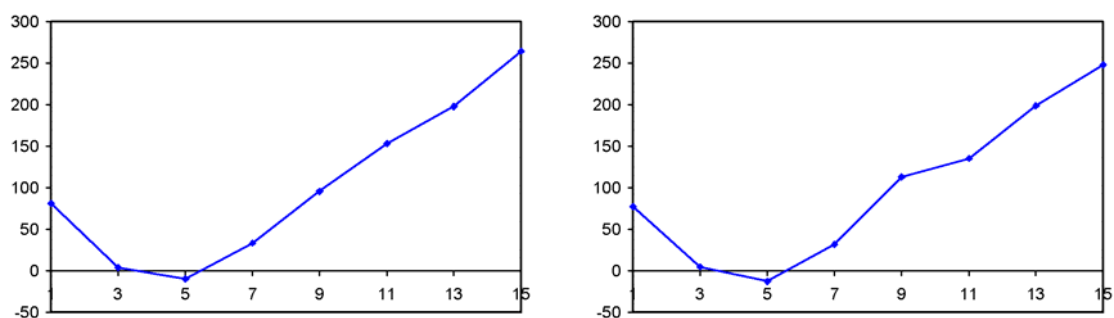
Для моделирования использовали подсистемы:

1) «Q5–H<sub>2</sub>S» – взаимодействие окисленного графитового кластера с молекулой сероводорода; «Q5H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S» – взаимодействие частично восстановленного графитового кластера со второй молекулой сероводорода; а также «Q5–6H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S» и «Q5–9H<sub>2</sub>O, 2H<sub>2</sub>S» – подсистемы взаимодействия окисленного кластера с сероводородом в присутствии различного количества молекул воды,

2) «Q5H<sub>4</sub>–O<sub>2</sub>» и «Q5H<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>» – взаимодействие восстановленного и частично окисленного графитовых кластеров с кислородом.

### Вычислительный эксперимент

Известно, что для использованного кластера Q5, как и для многих полиароматических систем [25], характерна более высокая стабильность высших мультиплетных состояний по сравнению с синглетным.

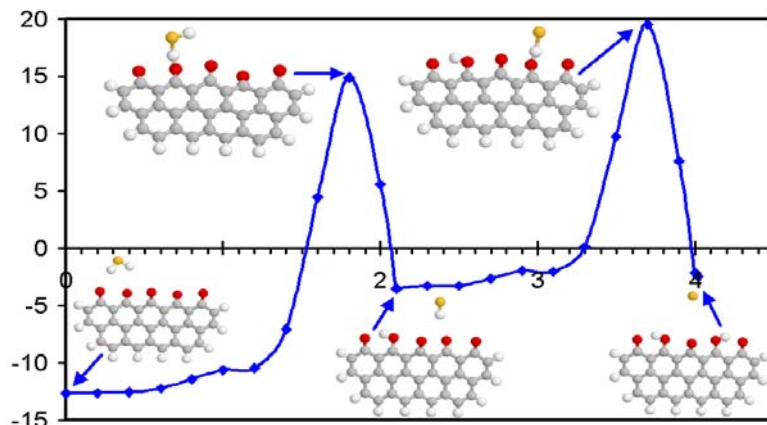


**Рис. 2.** Зависимость теплоты образования от мультиплетности для кластера Q5–H<sub>2</sub>S (слева) и Q5–6H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S (справа).

Как показали проведенные расчеты, такая же картина имеет место в модельных подсистемах «Q5–H<sub>2</sub>S» и «Q5–6H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S» (рис.2): наиболее энергетически стабильными являются состояния с мультиплетностью 5.

### Моделирование взаимодействия сероводорода с окисленным углем

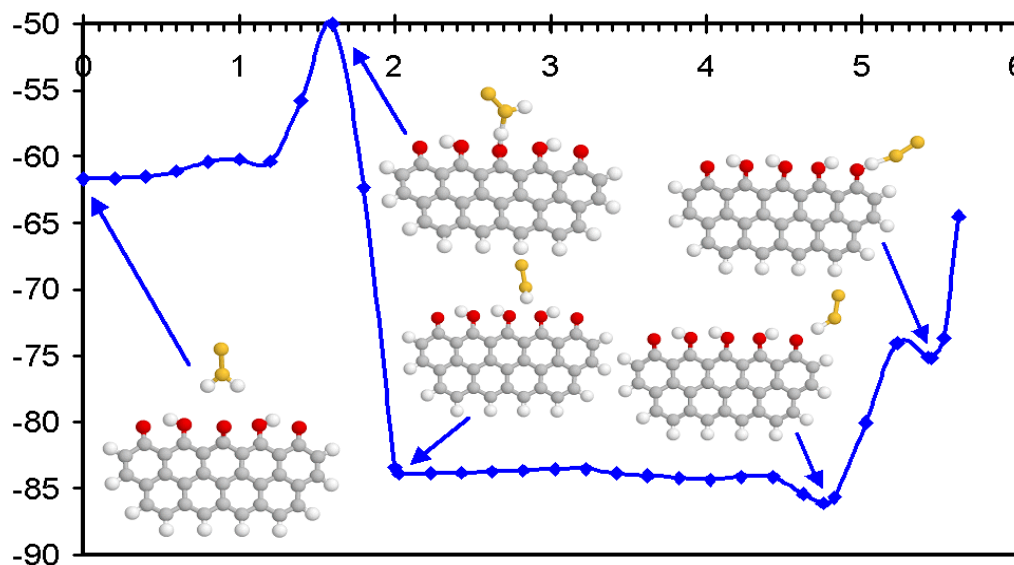
Результаты моделирования переноса протонов при взаимодействии окисленного графитового кластера с молекулой сероводорода в подсистеме «Q5–H<sub>2</sub>S» представлены на рис.3.



**Рис. 3.** Зависимость теплоты образования системы «Q5–H<sub>2</sub>S» от координаты реакции.

Из рисунка следует, что высота первого барьера составляет 27,5, а второго – 23,1 ккал/моль. На окисленном угольном кластере процесс может идти вплоть до образования отдельного атома серы (рис.3), чему способствует повышенная мультиплетность системы (рис.2).

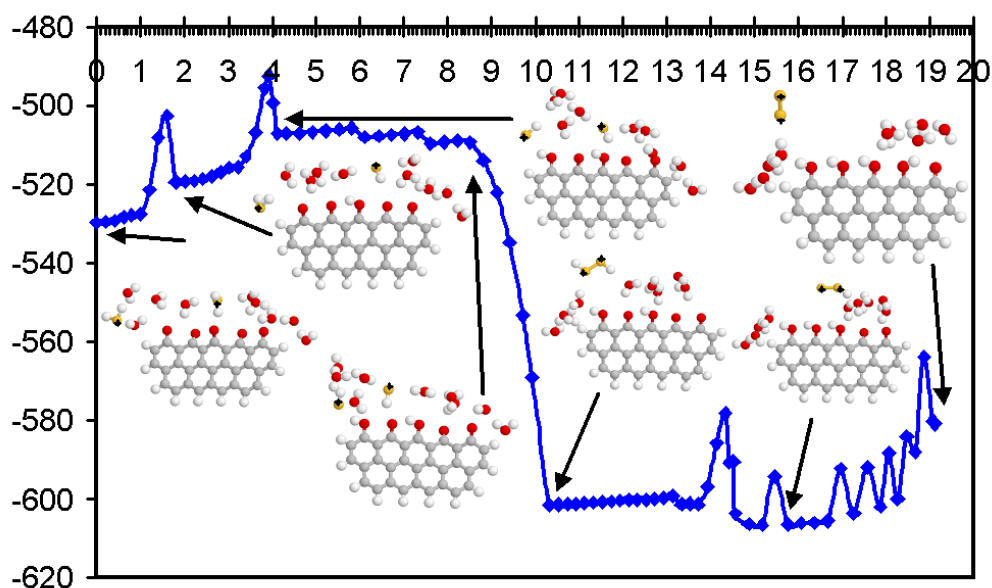
Такая система, содержащая атом серы, способна безбарьерно реагировать со второй молекулой сероводорода и далее окисляться оставшимися хиноидными группами до радикала HS<sub>2</sub><sup>•</sup>. Соответствующая координата реакции показана на рис.4. Как видно из представленных данных, окисление H<sub>2</sub>S до кластера дисеры S<sub>2</sub> является термодинамически невыгодным, однако превращение таких радикалов в полимерные продукты, богатые серой, весьма вероятно.



**Рис. 4.** Зависимость теплоты образования системы «Q5H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>S» от координаты реакции.

Наличие воды лишь незначительно изменяет вид зависимости теплоты образования подсистемы «Q5–6H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S» от мультиплетности (рис. 2), поскольку наиболее стабильным для изучаемой системы остается состояние с мультиплетностью 5. Наличие воды существенно не влияет и на высоту барьеров реакций: как и для подсистемы «Q5–H<sub>2</sub>S», этот процесс идет с поглощением тепла, что связано с высокой энергией образования одиночного атома серы.

Аналогично идет последовательное взаимодействие двух молекул сероводорода с кластером Q5 в присутствии 9 молекул воды (рис. 5).



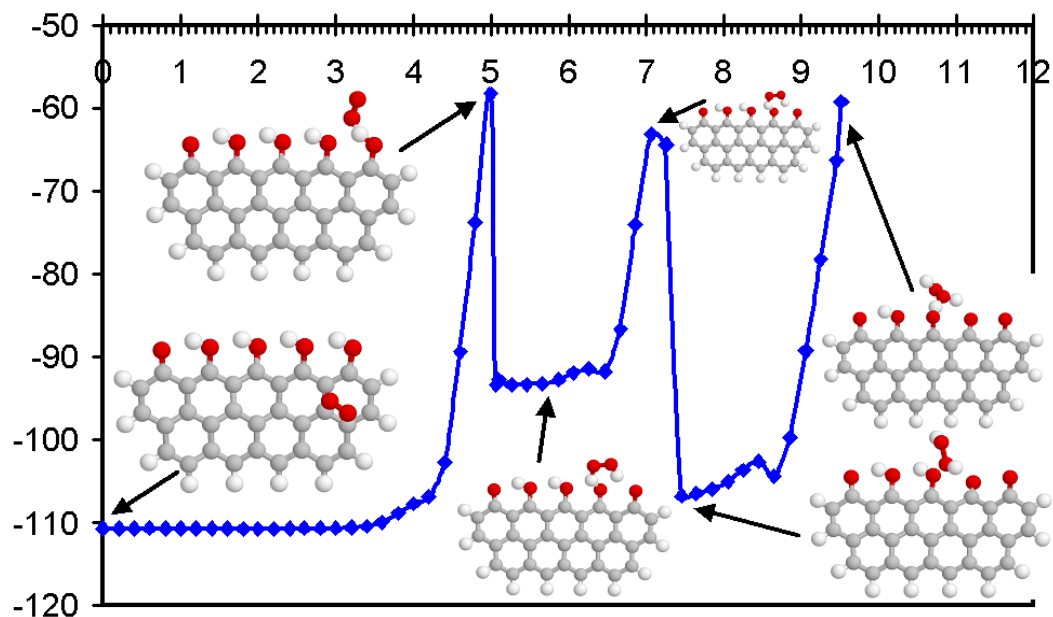
**Рис. 5.** Зависимость теплоты образования системы «Q5–9H<sub>2</sub>O, 2H<sub>2</sub>S» от координаты реакции. Атомы серы маркированы крестиком.

Перенос двух протонов от молекулы сероводорода на хиноидные группы происходит с малой затратой энергии (и с невысокими барьерами): димеризация двух радикалов HS<sup>•</sup> в молекулу H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> с избытком компенсирует эти энергетические затраты. В результате возможно образование и молекулы димера серы S<sub>2</sub>, однако наиболее энергетически выгодным является образование слабо связанного радикала HS<sub>2</sub><sup>•</sup>. Появление «пилообразной» части в конце координаты химической реакции обусловлено участием молекул воды в переносе частиц. Молекулы воды слабо сольватируют частицы и их перемещение сопровождается преодолением невысоких энергетических барьеров. Это практически не сказывается на общей энергетике процесса, так как разрыв одних связей с уходящими молекулами воды, требующий затрат энергии, компенсируется образованием аналогичных связей с другими молекулами воды в сольватационной оболочке активного центра данной реакции.

Допирование угольного кластера гетероатомами азота не изменяет механизм реакции, а лишь понижает высоту первого барьера на 4,5 ккал/моль (18,7%). Полученные расчетные данные согласуются с экспериментальными результатами [9], которые показывают, что на АУ, содержащем 2–3% азота, окислительная сорбция сероводорода проходит при температурах на 30–60° ниже по сравнению с углем, не содержащим в своей структуре азота.

### **Моделирование взаимодействия кислорода с гидроксильными группами активных углей**

Результаты моделирования взаимодействия молекулы кислорода с углеродным кластером Q5H<sub>4</sub> показаны на рис. 6. Для восстановленной формы Q5H<sub>4</sub> разность энергий между синглетной и триплетной формами составляет лишь 1,3 ккал/моль в пользу триплетной, тогда как для окисленной формы эта разность составляет уже 91,2 ккал/моль в пользу «квинтетной» формы.



**Рис. 6.** Зависимость теплоты образования системы «Q5H<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>» от координаты реакции.

Молекула O<sub>2</sub> в равновесном исходном состоянии находится на расстоянии около 5 Å над графеновой плоскостью. Атака протона гидроксильной группы на поверхности АУ молекулой O<sub>2</sub> проходит через барьер высотой 52,5 ккал/моль. Переходное состояние отвечает двухкоординированному атому гидроксильного водорода, соединенному с атомом кислорода гидроксильной группы и молекулой кислорода. Следующий минимум соответствует образованию гидропероксидного радикала HOO•, спиновая плотность которого перераспределена между двумя атомами кислорода. Второй реакционный барьер высотой 29,7 ккал/моль отвечает атаке радикалом HOO• соседней гидроксильной группы с образованием молекулы пероксида водорода и второй хиноидной группы. Разность теплот образования исходного кластера (Q5H<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) -110,7 ккал/моль и продукта реакции после второго барьера (Q5H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) -106,8 ккал/моль достаточно мала, что можно не учитывать. Далее процесс не идет, т.е. молекула H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не реагирует со следующими гидроксильными группами.

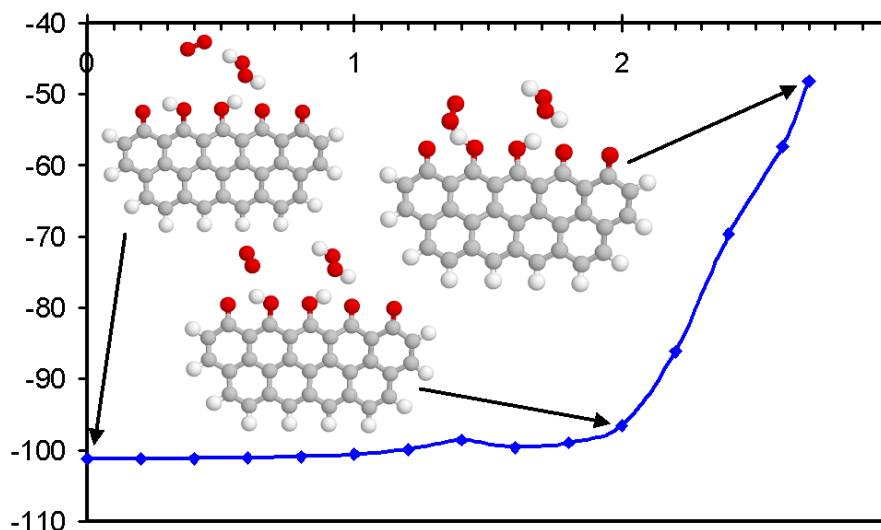
Затем было проведено моделирование взаимодействия второй молекулы O<sub>2</sub> с частично окисленным углеродным кластером Q5H<sub>2</sub>. Несмотря на сближение атома кислорода с водородом гидроксильной группы на малое расстояние (~1,0 Å), реакция не идет. Это свидетельствует о понижении реакционной способности по отношению к кислороду частично окисленного углеродного комплекса Q5H<sub>2</sub>.

На рис.7 показаны результаты моделирования взаимодействия второй молекулы кислорода с частично окисленным углеродным кластером Q5H<sub>2</sub> в присутствии молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В этих условиях реакция также не идет и реакционный комплекс распадается на исходные компоненты.

Аналогичным образом происходит и окисление углеродного кластера, допированного азотом. Отличие состоит лишь в величинах реакционных барьеров. По сравнению с барьером 52,5 ккал/моль для исходного чисто углеродного кластера, для допированного азотом углеродного кластера высота первого реакционного барьера составляет 49,1 ккал/моль. Высота второго барьера составляет 33,9 ккал/моль, что несколько выше величины второго барьера 29,7 ккал/моль для исходного чисто углеродного кластера. Суммарные теплоты реакции для чистого и допированного азотом



углеродных кластеров (как разность теплот образования исходных систем и продуктов реакции) практически совпадают и равны ~10 ккал/моль.



**Рис. 7.** Зависимость теплоты образования системы «Q5H<sub>2</sub>–O<sub>2</sub>» от координаты реакции.

Наиболее существенным отличием механизма реакции молекулы O<sub>2</sub> с гидроксильными группами на чисто углеродном и допированном азотом углеродных кластерах является электронное состояние молекулы пероксида водорода после завершения реакции. Для чисто углеродного кластера молекула H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуется сразу в основном (синглетном) состоянии, тогда как на допированном азотом углеродном кластере суммарный спин на атомах кислорода молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> практически равен единице. При удалении молекулы H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на 1,5–2 Å от углеродного кластера происходит взаимный обмен спиновыми состояниями и образуется молекула H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в синглетном состоянии. При этом общая энергия системы понижается на 30–35 ккал/моль, что на координате химической реакции соответствует продуктам реакции. По-видимому, при окислении гидроксильных групп на допированном азотом углеродном кластере молекулярным кислородом образуется «активная» форма H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которая обладает ненулевым спиновым состоянием и избытком внутренней энергии, что делает ее более реакционноспособной.

Результаты моделирования первичных реакций окисления гидроксильных групп на краю графеновой плоскости показывают важность учета спиновых состояний молекул реагирующих молекул. Процесс происходит с достаточно значительными величинами барьеров, что указывает на его не очень высокую скорость при обычных условиях. Допирование углеродной матрицы атомами азота понижает высоту барьеров химических реакций как для взаимодействия молекул сероводорода с хиноидными группами, так и для окисления гидроксильных групп молекулярным кислородом. Это указывает на более высокую скорость окисления сероводорода кислородом на допированном азотом активном окисленном угле, поскольку общая кинетика процесса определяется как скоростью взаимодействия молекул сероводорода с хиноидными группами, так и скоростью регенерации гидроксильных групп в исходные хиноидные. Таким образом, хиноидные группы на краях окисленной графеновой плоскости являются переносчиками атомов водорода от молекул сероводорода к молекулярному кислороду в общем каталитическом процессе окислительной сорбции.

## Обсуждение результатов

Проведенное моделирование взаимодействия хиноидных структур с молекулами сероводорода показывает возможность прохождения данного процесса предпочтительно в триплетном состоянии и в водной среде. Реагенты превращаются в продукты окисления сероводорода: это кластеры серы с различными терминирующими атомами на полисульфидной цепочке. Образование аморфной смеси состава  $H_2S_x$  и молекулярной серы  $S_8$  характерно для окислительной сорбции сероводорода на окисленном угле [11]. Процесс окислительной сорбции заканчивается при исчерпании хиноидных группировок на поверхности окисленного угля и/или при заполнении поверхности угля стабильной молекулярной серой.

Критически важным для химизма процесса окисления молекул сероводорода на молекулярных хинонах и хиноидных структурах окисленного угля является мультиплетность системы или ее спиновое состояние. В синглетном состоянии молекула сероводорода не реагирует с молекулярными хинонами как в «чистом» виде, так и в растворе. Затрата незначительной энергии для перевода системы в триплетное состояние приводит к резкому повышению реакционной способности, что в результате дает значительный энергетический выигрыш, получающийся при прохождении химической реакции.

Наличие гидратной оболочки вокруг хиноидных структур играет в этих реакциях важную роль. Без сольватирующих молекул воды происходит присоединение серы к молекулярным хинонам, что останавливает реакцию. Однако в водной среде реакция проходит до конца, что можно объяснить сольватацией как молекул хинонов, семихинонов и гидрохинонов по атомам кислорода. Квантовохимические расчеты показывают, что атомы серы, дисеры ( $S_2$ ) и т.д. не гидратируются, что соответствует несмачиваемости кристаллической серы водой.

Восстановленные гидроксильные группы на поверхности угля могут быть регенерированы молекулярным кислородом. Проведенный расчет координаты реакции окисления гидроксильных групп на краю графеновой плоскости моделирует вторую часть каталитической окислительной сорбции сероводорода на активном угле. Реакция проходит активационно в два этапа. На первом этапе молекула кислорода в триплетном состоянии атакует протон гидроксильной группы и присоединяет его с образованием радикала  $HO\dot{O}$ . При этом происходит обмен спиновой плотностью с угольной матрицей и общий спин атомов кислорода уменьшается с 1 (триплетное основное состояние молекулы кислорода) до 1/2 (дублетное основное состояние радикала  $HO\dot{O}$ ). Второй этап реакции состоит в атаке соседнего протона гидроксильной группы радикалом  $HO\dot{O}$  с образованием молекулы  $H_2O_2$  и двух хиноидных групп вместо исходных гидроксильных групп.

Допирование угольной матрицы атомом азота понижает как величину барьера реакции молекулы  $H_2S$  с исходной хиноидной (окисленной) формой угля, так и величину барьера при окислении гидроксильных групп молекулярным кислородом до исходных хиноидных групп с одновременным образованием молекулы  $H_2O_2$ . По нашему мнению, именно это делает допированные азотом формы окисленного АУ более эффективными катализаторами окислительной сорбции сероводорода. Необходимо также отметить незначительность роли переноса общей электронной плотности при реакциях взаимодействия молекулярного кислорода с гидроксильными группами в противоположность роли переноса спиновой плотности.

## Выводы

Принципиально важным для понимания химизма изученных процессов окисления сероводорода на молекулярных хинонах и хиноидных структурах

окисленного угля является учет мультиплетности системы или ее спинового состояния. Угольные кластеры, моделирующие фрагменты окисленных графеновых плоскостей, изначально находятся в высокоспиновых состояниях. Поэтому реакции с переносом спиновых плотностей проходят на таких системах особенно легко.

## Литература

1. Laure Meljac, Laurent Perier-Camby, Gerard Thomas. Creation of active sites by impregnation of carbon fibres. Application to the fixation of hydrogen sulphide. // Carbon'03, Inter. Conf. on Carbon, Oviedo, Spain. –2003. –P.3714.
2. Plummer, Mark A.; Zimmerman, Carle C., Jr., Marathon Oil Co., USA. Hydrocarbon desulfurization. // Pat. US 4581128 A 19860408 ; CA 1243623 A1 19881025. –P.1.
3. Plummer, Mark A.; Cowley, Scott W., Marathon Oil Company, USA. Conversion of hydrogen sulfide in gaseous feed stream to sulfur and hydrogen. // Pat. US Application: WO 95-US15046 19951117. –P.1–5.
4. Fil'chashkin, S. S.; Barkalov, I. G.; Semenovskii, V. A.; Storozhuk, V. G., "Ukrniagroproekt" Scientific-Research Enterprises, USSR; Kiev Polytechnic Institute. Removal of hydrogen sulfide from gaseous mixtures. // Pat. USSR SU 1722543 A1 19920330 SU 1988-4606589 19881010. –P.1–8.
5. Yavorskii V. T.; Mel'nik V. F.; Konovalenko Z. L.; Kalymon Ya. A., Menkovskii M. A.. Adsorption of hydrogen sulfide from gas by a quinone method in a chamber with S-shaped sprayers. // Zhurn. Priklad. Khimii (Sankt-Peterburg, Russian Federation) – 1976. –вып. 49(9). –2110. –P.14–22.
6. В.Т. Яворський, А.В. Слюсар, Я.А. Калимон. Очищення газів від сірководню. Вплив концентрації реагентів на поглинальні властивості хінгідронного розчину. // Хім. пром-сть України. –2011. –N 1. –С.26–30.
7. Д.В. Бражник, Ю.П. Зайцев, І.В.Бачерикова, В.А. Зажигалов, А.Коваль. Окиснення сірководню на вуглецевих каталізаторах, що містять ванадій. // Доп. НАН України, – 2006. –том 1. –С. 135–140.
8. Yu.A. Tarasenko, A.A. Bagreev. Sorption-Electrocatalytic Oxidation of Volatile Hydrides of Synthetic Active Carbons. // 3-rd World Congress on Oxidation Catalysis, San-Diego. –1997.
9. Foad Adib, Andrey Bagreev, Teresa J. Bandosz. Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons. // Langmuir. –2000. –V. 16. –N 4. – P. 1980-1986.
10. Teresa J. Bandosz. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide. // Carbon. – 1999. –V. 37, N 3. – P. 483–491.
11. S. V. Mikhailovsky, Yu. P. Zaitsev. Catalytic properties of activated carbons. I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide. // Carbon, –1997. –V. 35. –N. 9. –p. 1367–1374.
12. A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Yu. Tarasenko, T. J. Bandosz. Bituminous coal-based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulfide. // Carbon. –2004. –V. 42. –P.469–476.
13. Yu. Zaitsev, L. Kuznetsova, Yu.Tarasenko, V.Zazhigalov. The XPS Study of Hydrogen Sulphide Catalytic Oxidation on Surface of Synthetic and Natural Active Carbons. // North American Catalysis Society Meeting, Toronto, Canada. –2001. –P.222.
14. Foad Adib, Andrey Bagreev, Teresa J. Bandosz. Effect of Surface Characteristics of Wood-Based Activated Carbons Adsorption of Hydrogen Sulfide. // J. Colloid and Interface Science. –1999, –V.214, –P.407–415.
15. Foad Adib, Andrey Bagreev, Teresa J. Bandosz. Effect of pH and Surface Chemistry on the Mechanism of H<sub>2</sub>S Removal by Activated Carbons. // J. Colloid and Interface Science. –1999. –V.216, –P.360–369.

16. H.P. Boehm. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. // Carbon, –V.32. –N 5. –1994. –P.759–769.
17. S.V. Zhuravsky, M.T. Kartel, Yu.O. Tarasenko, K. Laszlo and etc. N-containing carbons from styrene-divinylbenzene copolymer by urea treatment. // Appl. Surface Science. –2012. –V. 258, –P.2410–2415.
18. Khavryutchenko V.D., Tarasenko Yu.A., Strelko V.V., Khavryutchenko Al.V., Lisnyak V.V. Quantum chemical study of polyaromatic hydrocarbons in high multiplicity states. // Inter. J. Modern Phys. B. –26(2007), –V.21, –P.4507–4515.
19. Стрелко В.В. и др. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – Киев, Наукова Думка. –2008. –С. 5–44.
20. Минкин В.И., Симкин Б.Я. Миняев Р.М. Теория строения молекул. - Ростов-на-Дону, “Феникс”. –1997. –560 С.
21. James J. P. Stewart. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications. // J. Comp. Chem. –1989. –V. 10, –N 2, –P. 221–264.
22. V.Khavryutchenko. Computation vibration spectroscopy as a tool for investigation of complicated systems. // Eurasian Chem.Tech. J. –2004. –V.6. –N 3. –P. 157–170.
23. Khavryutchenko V.D., Khavryutchenko Ol.V., Lisnyak V.V. Effect of spin catalysis in H<sub>2</sub>S oxidation: a quantum chemical insight.// Catalysis Commun. –11 (2010). –P.340–345.
24. Тарасенко Ю.А., Безносик Ю.А., Хаврюченко В.Д., Яценко С.А. Компьютерное моделирование процессов окислительной сорбции сероводорода на активированных углях. // Компьютерне моделювання в хімії та технологіях, Тези доповідей, Черкаси. –2008. –С.46–47.
25. Khavryutchenko V.D., Khavryutchenko Al.V., Tarasenko Yu.A., Strelko V.V. Quantum chemical simulation of the carbonization process. Space and electronic structure of the active amorphous carbon nanoparticles. // Carbon'03, Inter. Conf. on Carbon, Oviedo. –2003. –July 6-10.

## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВЗАЄМОДІЇ СІРКОВОДНЮ ТА КИСНЮ З АКТИВНИМ ВУГІЛЛЯМ

С.В. Журавський<sup>1</sup>, Г.О. Каленюк<sup>1</sup>, М.Т. Картель<sup>1</sup>, Ю.О. Тарасенко<sup>1</sup>,  
В.Д. Хаврюченко<sup>2</sup>, Ю.О. Безносик<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

<sup>2</sup>Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України  
вул. Генерала Наумова 13, Київ, Україна

<sup>3</sup>Національний технічний університет України «КПІ»

*Проведено квантово-хімічне моделювання процесів окиснення сірководню та відновлення кисню на активному вугіллі). Розрахунки взаємодії хіноїдних груп активного вугілля з молекулами сірководню вказують на можливість перебігу даного процесу з утворенням аморфної суміші  $H_2S_x$  та молекулярної сірки. Процес регенерації вугілля відбувається за рахунок окиснення гідроксильних груп до хіноїдних. Встановлено, що високоспінові стани кластерів, моделюючих фрагменти структури активного вугілля, сприяють полегшеному перебігу Red/Ox-процесів.*

## QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF INTERACTION OF HYDROGEN SULFIDE AND OXYGEN WITH ACTIVE CARBONS

S.V. Zhuravsky<sup>1</sup>, A.A. Kaleniuk<sup>1</sup>, N.T. Kartel<sup>1</sup>, Yu.A. Tarasenko<sup>1</sup>,  
V.D. Khavryuchenko<sup>2</sup>, Yu.A. Beznosik<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine

<sup>2</sup>Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13 General Naumov Street, Kiev 03164, Ukraine

<sup>3</sup>National Technical University of Ukraine "KPI"

*Quantum-chemical modeling of hydrogen sulfide oxidation and oxygen reduction on activated carbon had been studied . Calculations of interaction quinoid groups activated carbon with hydrogen sulfide molecules indicate the possibility of passage of this process with formation of amorphous mixture  $H_2S_x$  and molecular sulfur. Regeneration of carbon carries out by the oxidation of hydroxyl groups up to quinoid. It was found that high-spin states of simulating structural fragments activated carbon clusters contribute by passaging of Red / Ox- processes.*