### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.943+547.211+542.945.27

# ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ H<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>, ВОЗНИКАЮЩИХ ИЗ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

А. З. КАРАПЕТЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван Поступило 13 I 1983

Показано, что под воздействием целной газофазной реакции окисления природного газа твердофазное неорганическое соединение халькопирит подвергается химическим превращениям. Изучены закономерности накопления серусодержащих газообразных продуктов реакции —  $H_2S$ ,  $SO_2$  в проточных условиях проведения процесса при  $T=913\div1073$  К.

Установлено, что выход, а также эффективная энергия активации накопления  $H_2S$  зависят от скорости потока газов, т. е. от времени контакта газофазной реакции. Рис. 7, библ. ссылок 3.

Недавно было показано, что цепная газофазная реакция, в ходе которой возникают высокие концентрации свободных радикалов и атомов, являясь активной химической средой, может вызвать превращения твердофазных неорганических соединений при контактировании с ними [1].

В частности, сульфиды металлов в условиях цепных процессов окисления углеводородов и водорода подвергаются превращениям с образованием сероводорода. При этих температурах (873:1073 К) восстановительный обжиг в среде только углеводорода или водорода с образованием того же сероводорода с заметными окоростями не протекает.

В настоящей работе поставлена цель—более подробно изучить кинетические закономерности процесса десульфуризации медного сульфидного концентрата—халькопирита в условиях воздействия целной реакцией окисления природного газа.

Как и в [1], процесс проводился в проточных условиях при различных окоростях газового потока и температурах. Принципиальная схема установки дана на рис. 1. Смесь природного газа и воздуха в соотношении 3:1 (оптимальный состав) пропускалась через жварцевый цилиндрический реактор 1 (d=20 мм, V=18,2 см²), в который была помещена кварцевая лодочка 2 с тонкоизмельченным образцом—медным концентратом. Опыты проводились при атмосферном давлении.

Потоки газов регулировались с помощью реометров 3. Газы оначала поступали в смеситель, а затем в реактор. Реактор был помещен в терморегулируемую трубчатую печь 4. После выхода газовый поток из

реажционной зоны проходил через систему поглотителей, залитых насыщенными водными растворами CuSO<sub>4</sub> и KMnO<sub>4</sub>. Непоглощенные газы выбрасывались в атмосферу. По ходу опыта через определенные интервалы времени производился анализ газовой фазы. Для этого каждый раз из центра реактора через капилляр 5 отбиралась часть реагирующих газов объемом 0,5÷2 см<sup>3</sup> и производился хроматографический анализ газовой смеси.

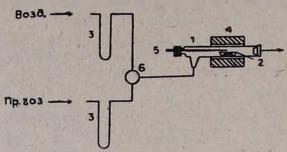


Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор, 2—кварцевая лодочка с образцом, 3 — реометры, 4 — электрическая печь, 5 — капилляр для отбора пробы, 6 — смеситель.

Разделение  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $H_2O$  проводилось на колонке (1=3 м, d=3 мм), заполненной полисорбом. Скорость газа-носителя (гелия) составляла 48 см³/мин. Температура колонки 323 К. Разделение  $H_2$ ,  $O_2$  проводилось на колонке (1=2 м, d=4 мм), заполненной молекулярными ситами 5 Å при температуре 398 К. Скорость газа-носителя (аргона) 30 см³/мин. Детектирование осуществлялось с помощью катарометра.

Для установления, влияют ли сульфиды на процесс окисления природного газа, он изучался отдельно в том же реакторе в отсутствие сульфидов.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические кривые изменения содержания исходных, промежуточных и конечных веществ в реакторе, полученные при T=1007 и 1073 K, соответственно.

Процесс изучался также при более низких температурах (до 873 K). Как видно из приведенных на рисунках данных, с повышением температуры расход кислорода и углеводородов, содержащихся в природном газе, увеличивается. Вместе с этим усиливается также образование  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ . При относительно низких температурах (873÷ 1023 K) выход этилена и водорода увеличивается с повышением времени контакта и достигает предельного значения (рис. 2). Однако при T=1073 K кинетические кривые накопления этих продуктов проходят через максимум (рис. 3) и абсолютные выходы уменьшаются, что свидетельствует об интенсификации превращений этилена и водорода с по-

Окисление природного газа в контакте с медным концентратом изучалось при 916, 953, 973, 1007, 1050, 1073 К в условиях различных скоростей газового потока.

вышением температуры.

Как следует из данных рис. 2 и 3, интенсивность процесса окисления меняется от времени контакта. Это может быть связано с тем, что в соответствии с общими положениями теории цепных реакций [2, 3] при разных степенях превращения соответственно должны реализовываться также различные концентрации активных центров—атомов и радикалов, с участием которых протекает газофазное окисление утлеводородов.

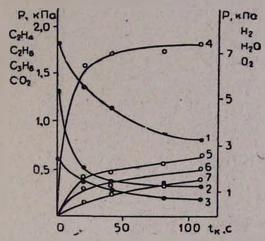


Рис. 2. Кинетика расходования: 1 — этана, 2 — кислорода. 3 — пропана, и образования: 4 — этилена, 5 — водорода, 6 — воды, 7 —  $CO_2$  в процессе окисления природного газа при атмосферном давлении и T=1007 К. Соотношение природного газа к воздуху, 3:1.

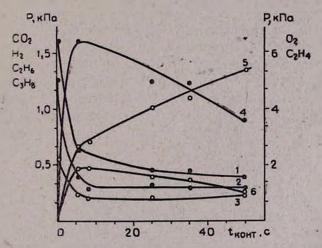


Рис. 3. Кинетика расходования: 1 — этана, 2 — кислорода, 3 — пропана, и образования: 4 —  $H_2$ , 5 —  $CO_2$ , 6 —  $C_2H_4$  в процессе окисления природного газа при T=1073 К.

Исходя из этого процесс превращения в присутствии концентрата изучался при временах контакта  $t_{\rm x}=8,13;\ 20,5;\ 32,5;\ 50;\ 60\ c.$  Опыты, проведенные при двух скоростях газового потока ( $t_{\rm x}=20,5$  и 32,5 c), показали, что при относительно низких температурах (до 953K), если

навеска концентрата не превышает 0,5 г, в качестве основного продукта десульфуризации в газовой фазе обнаруживается SO<sub>2</sub>. При тех же условиях, если навеска концентрата составляет 1 г и более, десульфуризация происходит с образованием как SO<sub>2</sub>. так и H<sub>2</sub>S. При навеске 0,5 г выделение H<sub>2</sub>S паблюдается при температуре в реакторе выше 953 К.

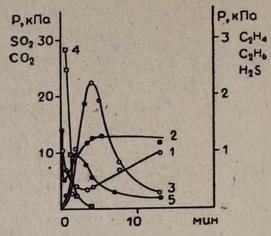


Рис. 4. Кинетика расходования: 1 — этана, 2 — этилена, и выделения:  $3 - {\rm H_2S}, \, 4 - {\rm SO_2}, \, 5 - {\rm CO_2}$  при  ${\rm T=1007~K}, \, t_{\rm g} = 20,5$  с.

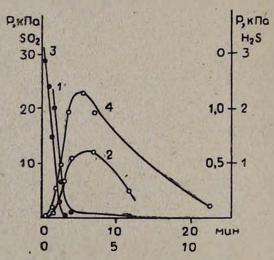


Рис. 5. Кинетика выделения  $SO_2$  и  $H_2S$ , T=1007 К: a)  $1-SO_2$ ,  $2-H_2S$  при  $t_x=8,13$  с, 6)  $3-SO_2$ ,  $4-H_2S$ , при  $t_x=32,5$  с.

На рис. 4,5 и 6 представлены типичные кинетические кривые накопления продуктов и расхода кислорода, а также некоторых компонентов природного газа в процессе десульфуризации при T=1007,  $1073 \ K$  и различных окоростях газового потока (навеска  $0.5 \ ext{e}$ ).

Из этих данных видно, что общие эакономерности во всех случаях одинаковы. Процесс начинается с образования SO<sub>2</sub>, выделение кото-

рого со временем сильно замедляется. Вместе с этим в продуктах реакции появляется  $H_2S$ , образование которого активируется во времени. Однако выход  $H_2S$ , увеличиваясь в дальнейшем, проходит через максимум и постепенио уменьшается.

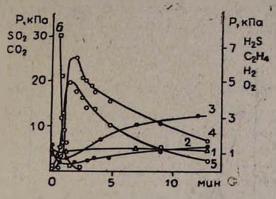


Рис. 6. Кинетнка расходования:  $1-O_2$ , 2- этилена, и выделения:  $3-H_2$ ,  $4-H_2$ S,  $5-CO_2$  и  $6-SO_2$  при  $t_{\kappa}=32.5$  c, T=1073 K.

Как видно из данных, представленных на рис. 4, 5 и 6, выделение  $H_2S$  наблюдается в течение  $15 \div 20$  мин, в то время как  $SO_2$  не обнаруживается в продуктах уже спустя  $3 \div 5$  мин после начала вроцеоса. Интересно отметить, что выделение  $H_2S$  в определенном интервале времени сопровождается уменьшением в системе концентрации таких газов, как этан, этилен, водород и др. (рис. 4,6). При этом увеличивается концентрация  $CO_2$ .

Однако по мере возрастания выхода H<sub>2</sub>S расход указанных газов вновь замедляется и концентрации их, увеличиваясь, достигают значений, фикспруемых в процессе газообразного окисления природного газа при этих временах контакта в отсутствие сульфида (рис. 2.3).

Своеобразно поведение водорода. Выход его также вначале уменьшается. Однако с увеличением выхода H<sub>2</sub>S наблюдается возрастание выхода водорода до значений, в несколько раз превышающих концентрацию, образующуюся при окислении природного газа в отсутствие сульфида (рис. 3 и 6).

Из кинетических кривых, полученных при разных скоростях газового потока, следует, что максимальный выход сероводорода зависит от времени контакта. Данные по максимальным выходам  $H_2S$ , полученные при разных временах контакта, приводятся на рис. 7, из которого следует, что максимальный выход  $H_2S$  при T=1007 К достигается, котда  $t_{\kappa}=20$  с. При других временах контакта концентрация  $H_2S$  ниже. С повышением температуры максимальная окорость, естественно, будет достигаться при меньших временах контакта. Действительно, данные, представленные на рис. 7, показывают, что при T=1073 К максимум на кривой 2 должен находиться при временах контакта меньших, чем 8 с.

Подробно изучалась зависимость выхода H<sub>2</sub>S от температуры при массе навески 0,5 г. Экспериментальные данные, полученные при раз-

личных температурах в реакторе (973; 1007; 1050; 1073 K), показали, что с повышением температуры максимальная концентрация  $H_2S$  увеличивается. Определенная по температурной зависимости максимальной концентрации сероводорода при  $t_x=32.5\ c$  эффективная энергия активации равна 93,6 $\pm$ 2,94 кДж/моль. Определенная таким же путем эффективная энергия активации при  $t_x=8,25\ c$  равна 183, а при 60 с—212,9 кДж/моль.

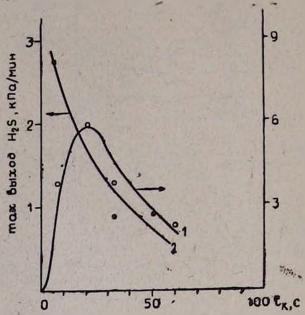


Рис. 7. Зависимость максимального выхода  $H_2S$  от времени контакта: 1 — при T=1007 K, 2 — при T=1073 K.

Наблюдаемые различия в значениях эффективной энергии активации с изменением времени контакта газового потока свидетельствуют о том, что от интенсивности протекания газофазной реакции зависит характер процесса превращения твердофазного неорганического материала.

### ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԳԱԶԱՖԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՑԱՆ ՏԱԿ ՊԻՆԴ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ

յ թենկնե ԳԱԶԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԳՐՈՑԵՍՈՒՄ ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԻՑ ԱՌԱՋԱՑԱԾ  $H_2$ S-Ի ԵՎ  $\mathrm{SO}_2$ -Ի ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ձ. ԿԱՐԱՊԵՏԵԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶԵԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԵԱՆ

Ցույց է տրված, որ բնական գազի շղթայական գաղաֆազ օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում պինդ անօրգանական միացություն խալկոպիրիտը ենթարկվում է քիմիական փոխարկման։ Ուսումնասիրված է ծծումբ պարունակող դազաֆազ վերջանյութերի (H<sub>2</sub>S և SO<sub>2</sub>) կուտակման օրինաչափությունները, որոնք ստացվել են շիթային սարքավորման վրա (T=913÷1073 K)։

Ցույց է տված, որ ինչպես H<sub>2</sub>S-ի ելքը, այնպես էլ նրա առաջացման ակտիվացման էներգիան կախված են շիթի արագությունից, այսինքն գազաֆազ ռեակցիայի կոնտակտի ժամանակամիջոցից։

## TRANSFORMATIONS OF SOLID INORGANIC COMPOUNDS INFLUENCED BY GAS PHASE CHAIN REACTIONS

I. KINETIC RELATIONSHIPS OF H<sub>2</sub>S AND SO<sub>2</sub> ACCUMULATION FORMED FROM CHALCOPYRITE IN THE OXIDATION PROCESS OF NATURAL GAS

A. E. KARAPETIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

The solid inorganic compound chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) has been shown to be subjected to chemical transformations under the influence of the gas phase oxidation of natural gas. The accumulation of the sulphur containing gazeous reaction products, i. e. hydrogen sulphide and sulphur dioxide has been studied at a temperature interval of 913—1073 K under flow conditions. It has been established that the yield and the activation energy of hydrogen sulphide accumulation depend upon the time of contact of the gase phase reaction.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. А. Манташян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
- 3. В. Я. Штерн, в сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд. АН СССР, 1955.

Армянский химический журнал. т. 37, № 1, стр. 9—14 (1984 г.)

### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.719+546.77+546.78+546.88+543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНОВ Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН и С. Д. БАГДАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 І 1982

Изучено бумажнохроматографическое поведение анионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) с использованием в качестве подвижной фазы растворов соляной кислоты различной концентрации, насыщенных к-бутгловым и к-амиловым спиртами, и этих же спиртов, насыщенных растворами соляной кислоты различной концентрации. Изучено также влияние длины пробега подвижной фазы по бумаге и природы хроматографической бумаги. Наиболее эффективным из испытанных 7 сортов хроматографических бумаг оказались ленинградская бумага «Ватман С» и английская «Ватман № 54».

Разработана методика разделения и идентификации смеси нонов рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Вычислены величины разделительной способности и высот, эквивалентных теоретической тарелке.

Рис. 1, табл. 3, библ. ссылок 23.