

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.943+547.211+542.945.27

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ  
ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИИ

II. ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И УГЛЕВОДОРОДА НА РЕАКЦИЮ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

А. З. КАРАПЕТЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской, ССР, Ереван

Поступило 13 I 1983

Изучено влияние кислорода и природы углеводорода на процесс превращения халькопирита под воздействием цепных газофазных реакций окисления углеводородов. Процесс изучался при  $T=973 \div 1050\text{K}$  в проточных условиях. Полученные данные показывают, что выход основного кислородсодержащего продукта  $\text{SO}_2$  сильно тормозится в присутствии углеводорода. Установлены кинетические отличия процесса при замене одного углеводорода другим.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Как было показано в [1], сульфиды металлов, в частности халькопирит, при контактировании с цепной газофазной реакцией окисления природного газа подвергается десульфуризации. Полученные закономерности показывают, что процесс начинается с выделения  $\text{SO}_2$ , выход которого со временем резко падает. Далее процесс протекает с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ , а  $\text{SO}_2$  в продуктах реакции не обнаруживается [2].

В [2] установлено также, что в зависимости от времени контакта, т. е. глубины окисления природного газа, меняется эффективная энергия активации накопления  $\text{H}_2\text{S}$ .

В настоящей работе изучено влияние исходного состава реагирующей газофазной смеси на образование  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Вначале изучался кислородный обжиг халькопирита. Определялась зависимость выхода  $\text{SO}_2$  от парциального давления кислорода в реакторе. С этой целью в реактор подавалась смесь кислорода с аргоном в различных соотношениях. В другой серии экспериментов подавалась смесь углеводорода с воздухом в соотношении  $\text{RH} : \text{воздух} = 3 : 1$ . Расход углеводородов в опытах составлял  $450 \text{ см}^3/\text{ч}$  при  $P=89 \text{ кПа}$ . В этом случае изучалось влияние цепной реакции окисления углеводородов на превращение халькопирита.

В качестве углеводородов использовались природный газ и бутан. Результаты, полученные при десульфуризации кислородом при различных температурах и скоростях потока, приводятся на рис. 1 и 2. Для сравнения здесь же приводится кривая выделения  $\text{SO}_2$  в процессе контактирования цепной газофазной реакции окисления природного газа

с халькопиритом. Давление кислорода во всех случаях (рис. 1) составляло 5,05 кПа. Из приведенных данных видно, что в результате взаимодействия кислорода с сульфидами образуется  $\text{SO}_2$ , выход которого уменьшается во времени. Это изменение, очевидно, связано с непрерывным уменьшением содержания серы в образце по ходу процесса десульфуризации.

Изменение температуры от 1007 до 1050 К при постоянных скорости струи ( $t_k = 60$  с) и содержании кислорода в смеси с аргоном ( $P_{\text{O}_2} = 5,05$  кПа) практически не приводит к изменению выхода  $\text{SO}_2$  (рис. 1, кр. 1). Вместе с тем, как было показано в [2], температура существенно влияет на выход  $\text{H}_2\text{S}$  в случае десульфуризации в условиях цепной реакции окисления природного газа. В то же время изменение скорости потока приводит к изменению выхода  $\text{SO}_2$  (рис. 1, 2). Существенное влияние на выход  $\text{SO}_2$  оказывает также изменение парциального давления кислорода в смеси аргон-кислород. Уменьшение содержания кислорода от 5,05 до 1,06 кПа приводит соответственно к уменьшению выхода  $\text{SO}_2$  (рис. 2, кр. 1, 2).

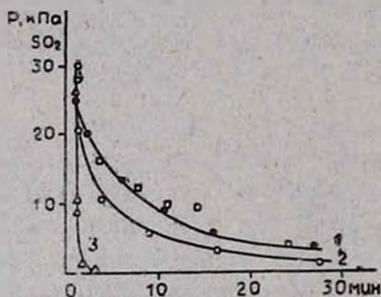


Рис. 1. Кинетика выделения  $\text{SO}_2$  при разных температурах и различных временах контакта: 1—при 1007 К, ●—при 1050 К,  $t_k = 60$  с, 2—при 1050 К,  $t_k = 32,5$  с, 3—при 1050 К,  $t_k = 32,5$  с, природный газ: воздух = 3:1.

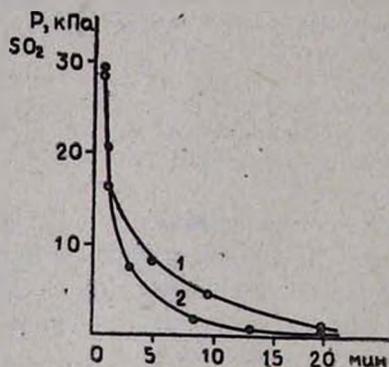


Рис. 2. Влияние концентрации кислорода  $T = 1007$  К: 1—при  $[\text{O}_2] = 5,05$  кПа, 2—при  $[\text{O}_2] = 1,064$  кПа,  $t_k = 32,5$  с.

Выделение  $\text{SO}_2$  сильно тормозится в условиях цепной реакции (рис. 1, кр. 3), хотя содержание кислорода в исходной смеси в этих опытах составляет 5,05 кПа, т. е. столько, сколько подавалось в процессе кислородного обжига при тех же временах контакта  $t_k = 32,5$  с. Остаточный кислород в отходящих газах в условиях цепной реакции при этом составляет 1,46 кПа, что выше, чем содержание  $\text{O}_2$  в аргон-кислородной смеси при низкой концентрации кислорода в случае кислородного обжига (рис. 2, кр. 2).

Результаты опытов по превращению сульфидов в атмосфере цепной реакции окисления *n*-бутана приводятся на рис. 3 и 4. Данные, полученные при  $t_k = 32,5$  с, показывают, что кривые изменения выходов  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  аналогичны кривым в случае окисления природного газа [2].

Однако максимальное количество  $H_2S$  в данном случае значительно выше.

Важно отметить также, что при переходе от природного газа к *n*-бутану сокращаются время выделения  $SO_2$  при одинаковых условиях и общее количество образовавшегося  $SO_2$ . Таким образом, более легко окисляемый *n*-бутан сильнее влияет на процесс в направлении образования  $H_2S$ . Сравнительные данные приводятся в таблице.

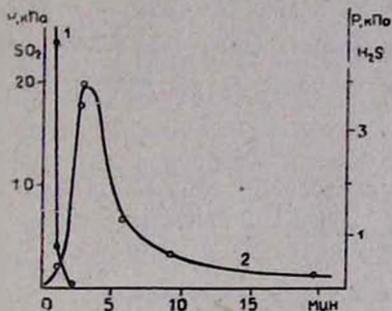


Рис. 3. Кинетика выделения  $SO_2$  и  $H_2S$  при  $T=973$  К, *n*-бутан : воздух = 3 : 1,  $t_k=32,5$  с.

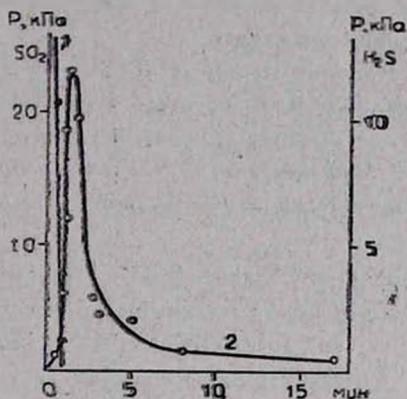


Рис. 4. Кинетика выделения  $SO_2$  и  $H_2S$  при  $T=1050$  К, *n*-бутан : воздух = 3 : 1,  $t_k=32,5$  с.

На основе полученных данных рассчитано отношение выходов  $H_2S/SO_2$ , выделявшихся за время протекания процесса. В случае окисления *n*-бутана эта величина при 973К составляет 1, что ~ в 9 раз превышает значение, полученное при окислении природного газа. Из данных рис. 3, 4 и таблицы следует, что образование  $H_2S$  активизируется с повышением температуры. Это можно связать с тем, что при высоких температурах усиливается генерация активных центров—атомов и радикалов, а также ускоряется взаимодействие этих частиц с сульфидами. При этом эффективность процесса увеличивается при переходе от природного газа к более легкоокисляющемуся *n*-бутану.

Таблица

Соотн. RH : воздух	Углеводород (RH)	T, К	$[H_2S]_{max}$	Выход $H_2S$ за время опыта, $\mu Pa$	Выход $SO_2$ за время опыта, $\mu Pa$	Выход $H_2S$ / выход $SO_2$
3 : 1	пр. газ	973	1,73	5,77	51,8	0,11
	"	1050	4,26	14,33	18,3	0,78
	<i>n</i> -бутан	973	3,99	14,76	14,53	1,01
	"	1050	11,97	22,95	9,52	2,41

ՀԵՂԹԱՅԱԿԱՆ ԳԱԶԱՑԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏՕԿ ՊԻՆԻ  
ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ

II. ԱՍԵԱԶՐԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ԹԹՎԱՄԵՆ ԵՎ ԱՍԵԱԶՐԱՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ԽԱՎԿՊԻՐԻՏԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Զ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Ա. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Ածխաջրածնի գազաֆազ շղթայական օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում ուսումնասիրված է ածխաջրածնի բնույթի և թթվածնի աղդեցուկյունը խալկոպիրիտի վրա:

Պրոցեսը տարվել է 973—1050 K ջերմաստիճանային տիրույթում շիթային պայմաններում: Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ հիմնական թթվածին պարունակող միացություն՝ SO<sub>2</sub>-ի առաջացումն արգելակվում է ածխաջրածնի ներկայությամբ: Որոշակի տարբերություններ կան, երբ պրոցեսում մի ածխաջրածինը փոխարինվում է մյուսով:

II. THE INFLUENCE OF OXYGEN AND HYDROCARBONS ON THE  
TRANSFORMATION REACTION OF CHALCOPYRITE (CuFeS<sub>2</sub>)  
IN THE OXIDATION PROCESS OF HYDROCARBONS

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

The influence of oxygen and the nature of hydrocarbons on the transformation process of the solid inorganic compound chalcopyrite during the gas phase oxidation chain reaction of hydrocarbons has been studied. The process has been carried out at a temperature interval of 973—1050 K under flow conditions. It has been shown that the yield of the oxygen containing main product, i. e. sulphur dioxide is strongly lowered in the presence of hydrocarbons. The kinetics of the process differs as one hydrocarbon is replaced by another one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Мантashian, O. M. Ниязян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
2. A. З. Карапетян, O. М. Ниязян, А. А. Мантashian, Арм. хим. ж., 37, 3 (1984).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 76—80, (1984 г.)

541.1+542.943+547.211+542.945.27

ВЛИЯНИЕ ДОБАВСК SO<sub>2</sub> ГАЗА НА ПРОЦЕСС ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ХАЛЬКОПИРИТА ПРИ КОНТАКТИРОВАНИИ  
С ЦЕПНОЙ РЕАКЦИЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Г. Ц. ВАРДЕРЕСЯН, А. З. КАРАПЕТЯН, О. М. НИАЗЯН,  
А. А. ГЮЛЬЗАДЯН и А. А. МАНТАШЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса  
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 I 1983

Изучен процесс превращения сульфидов металлов—халькопирита—при контактировании с цепной газофазной реакцией окисления природного газа в условиях добавок SO<sub>2</sub>.