## ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԳԱԶԱՖԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ ՊԻՆԴ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ

### II. ԱԾԽԱԶՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ԹԹՎԱԾՆԻ ԵՎ ԱԾԽԱԶՐԱԾՆԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Զ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

*Ածխաջրածնի գազաֆազ շղթայական օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում ուսումնասիրված է ածխաջրածնի բնույթի և թթվածնի աղդեցությունը խալկոպիրիտի վրա։*

*Պրոցեսը տարվել է 973÷1050 K ջերմաստիճանային տիրույթում շիթային պայմաններում։ Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ հիմնական թթվածին պարունակող միացության՝ $SO_2$-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 ($CuFeS_2$) 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.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Манташян, О. М. Ниазян,* Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
2. *А. З. Карапетян, О. М. Ниазян, А. А. Манташян.* 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 ДОБАВОК $SO_2$ 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 $SO_2$.

Процесс изучался при T=1038K и постоянном времени контактирования. Полученные результаты показывают, что серусодержащие продукты реакции $H_2S$ и $SO_2$ образуются параллельно, по независимым путям. Только небольшая доля $H_2S$ возникает каталитическим путем из $SO_2$.
Рис. 2, библ. ссылок 5.

В работах [1—3] было показано, что цепная реакция окисления природного газа при контактировании с твердофазными неорганическими соединениями—сульфидами металлов—вызывает их превращения. В этих условиях с заметными скоростями протекают реакции десульфуризации. На примере медного сульфидного концентрата было установлено, что в начале процесса наблюдается выделение $SO_2$, выход которого резко падает во времени, затем в продуктах реакции обнаруживается сероводород. Далее выделение $SO_2$ прекращается, и процесс протекает с образованием только $H_2S$.

В настоящей работе изучалось влияние добавок $SO_2$ на процесс. Из литературных данных [4] известно, что в присутствии метана и катализаторов—различных металлов (или их оксидов)—$SO_2$ может превращаться в $H_2S$. В связи с этим возникает вопрос о доле образовавшегося этим путем $H_2S$ в условиях исследуемого процесса.

Эксперимент, как и в работах [1—3], проводился в проточных условиях на струевой установке в реакторе из кварцевой трубки ($\alpha=22$ *мм*, $V=91{,}2$ *см*$^3$), в который помещалась кварцевая лодочка с сульфидом. Установка и методика опытов подробно описаны в [2]. Природный газ, воздух, Не и $SO_2$ непрерывно подавались в реактор через смеситель. Концентрацию $SO_2$ меняли изменением соотношения Не и $SO_2$. Расходы газов регулировались с помощью реометров. Эксперимент проводился на сульфидном концентрате меди—халькопирите. Процесс изучался при 1038K и постоянном времени контакта ($t_к=11{,}2$ *с*). Давление в реакторе атмосферное, природный газ + воздух + (Не + $SO_2$). Соотношение природного газа к воздуху во всех опытах 3 : 1. Сумма парциальных давлений Не и $SO_2$ поддерживалась постоянной—80 *кПа*.

## Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены кривые изменения парциальных давлений $SO_2$ (кр. 1) и $H_2S$ (кр. 2) в процессе без добавок $SO_2$. Кривая 3 — выход $H_2S$ при максимальной добавке $SO_2$. Как видим, в результате добавки $SO_2$ происходит увеличение содержания $H_2S$. Кривая изменения парциального давления $H_2S$ в реакторе во времени отличается теперь тем, что ее максимум выше и смещен влево, к началу процесса. Однако при максимальной добавке $SO_2$ общее количество выделившегося $H_2S$ за все время превращения превышает количество в процессе без добавок всего лишь в 1,75 раз. Между тем, если бы $SO_2$ полностью превращался в $H_2S$, это соотношение должно было составить 3,25. В процессе без добавок $SO_2$ выход $H_2S$ во времени уменьшается и приближается к нулю. При этих временах выход $H_2S$ в случае добавок $SO_2$ тоже минимален и составляет несколько *Па*. В дальнейшем выход $H_2S$ во времени остается неизменным. Вероятно, это минимальное количество $H_2S$ образуется из $SO_2$ с самого начала на всем протяжении процесса по каталитическому пути.

Указанная зависимость наблюдается при всех изученчых добавках (рис. 2). Интересно, что при добавках $SO_2$ в 3,16 *кПа* (кр. 3) общее количество образовавшегося $H_2S$ мало отличается от количества, выделившегося в процессе без добавок: отношение площадей кривых 3 и 2 составляет 1,06. В то же время, если бы добавленное количество $SO_2$ полностью превращалось в $H_2S$, то концентрация последнего должна была бы измениться в 2 раза. Из данных рис. 2 видно, что с увеличением добавки $SO_2$ увеличивается доля образовавшегося $H_2S$ из $SO_2$.

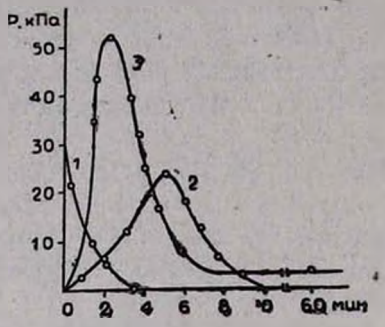


Рис. 1. Кинетика выделения $H_2S$ и $SO_2$ при T=1038 K: 1 — $SO_2$, 2 — $H_2S$ без добавок $SO_2$. 3 — $H_2S$ при добавке $SO_2$ в количестве 7,23 *кПа*.

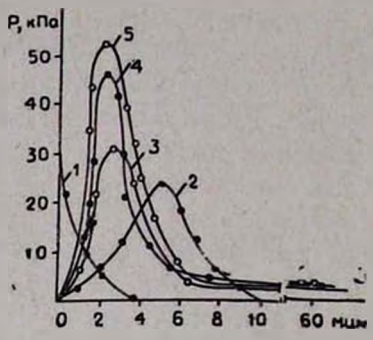


Рис. 2. Кинетика выделения серусодержащих газообразных продуктов: 1 — $SO_2$, 2 — $H_2S$ без добавок $SO_2$. 3, 4. 5 — $H_2S$ при добавках $SO_2$ в количествах 3,16; 5,58; 7,23 *кПа*.

О том, что только небольшая доля $SO_2$ в условиях эксперимента превращается в $H_2S$, свидетельствуют также данные, полученные в других опытах. По ходу процесса в отдельном эксперименте на разных стадиях прекращалась и снова возобновлялась подача $SO_2$. Симбатно этому наблюдалось изменение концентрации $H_2S$. Однако в условиях, когда образования $H_2S$ не происходит непосредственно из сульфида, концентрация $H_2S$ в отходящих газах низкая, несмотря на достаточно высокие концентрации добавленного $SO_2$ (рис. 2).

Опыты показали, что добавки $SO_2$ реагируют с $H_2S$ в реакторе и, в особенности, при выходе из реактора с образованием серы. В результате коммуникации на выходе реактора и свободные объемы покрываются серой. Это связано с тем, что эффективность образования серы при взаимодействии $SO_2$ и $H_2S$ увеличивается с понижением температуры [5].

Для обсуждения общих закономерностей процесса можно рассмотреть схему, учитывающую возможные макростадии образования и расходования $SO_2$ и $H_2S$.

$$1.\ Me_nS_m + O_2 \longrightarrow SO_2 + Me_nS_{m-1}$$

$$2.\ mSO_2 + nCH_4 \xrightarrow{\text{катализатор}} H_2S + \text{продукты}$$

$$3.\ SO_{2(г)} + 2H_2S_{(г)} \longrightarrow 3S\ (\text{пар}) + 2H_2O_{(г)}$$

$$4.\ eMe_nS_m + qR \longrightarrow H_2S + \text{продукты}.$$

где R—радикалы, вызывающие превращения сульфидов.

Первая стадия предусматривает образование $SO_2$ в результате непосредственного взаимодействия кислорода с сульфидом. Стадия (2) учитывает возможность превращения $SO_2$ в $H_2S$ в присутствии метана и катализатора—твердой фазы (сульфидов металлов или их оксидов). Стадией (4) «формально» представлено превращение сульфидов в $H_2S$ при взаимодействии с радикалами, образующимися в цепной реакции. Здесь не делаются попытки детализировать и конкретизировать механизм каждой из этих стадий.

С учетом всех стадий скорость накопления $H_2S$ представится следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial [H_2S]}{\partial t} + K_2 [SO_2]^m [CH_4]^n - K_3 [SO_2] [H_2S]^2 + K_4 [R]^q [ReS]^s$$

Если в системе образование $H_2S$ обусловлено только каталитическим превращением $SO_2$ и цепная реакция никакого воздействия на процесс не оказывает, то скорость накопления этого продукта будет определяться стадиями (2) и (3). В этом случае скорость образования $H_2S$, равная скорости стадии (2), будет меняться соответственно изменению концентрации $SO_2$. Экспериментальные данные показывают, что концентрация $SO_2$ по ходу процесса непрерывно уменьшается (рис. 1, 2). Можно отметить, что такое уменьшение имеет место и в процессе кислородного обжига [3] в отсутствие природного газа.

В связи с этим, согласно уравнению

$$V_2 = K_2 [SO_2]^m [CH_4]^n,$$

концентрация $H_2S$ должна была уменьшаться, однако она, наоборот, увеличивается во времени и проходит через максимум (рис. 1 и 2). Стадия же (3) будет приводить лишь к уменьшению концентрации $H_2S$.

В установившемся стационарном режиме, когда скорости стадий (2) и (3) станут равными,

$$K_2 [SO_2]^m [CH_4]^n = K_3 [SO_2] [H_2S]^2$$

откуда

$$[H_2S] = \left( \frac{K_2}{K_3} [CH_4]^n [SO_2]^{m-1} \right)^{1/2}$$

При $m = 1$ $[H_2S]$ не будет зависеть от концентрации $SO_2$

$$[H_2S] = \frac{K_2}{K_3} [CH_4]^{n/2}$$

Такая картина наблюдается в опытах с добавками $SO_2$ при больших временах, когда образование $H_2S$ из сульфида практически кончилось (рис. 2). В этих условиях $H_2S$ образуется, очевидно, только по каталитическому пути из добавленного $SO_2$. При этом независимо от добавленного количества $SO_2$ концентрация $H_2S$ остается неизменной.

Наблюдаемое на опыте возрастание концентрации $H_2S$ можно было бы объяснить тем, что по ходу процесса, симбатно уменьшению концентрации $SO_2$ возрастает активность катализатора. Однако экспе-

риментальные данные показывают, что при выключении подачи $SO_2$ в реактор снижается концентрация $H_2S$, а при возобновлении подачи даже в тех случаях, когда в системе не обнаруживается $SO_2$, образующегося из сульфида, концентрация $H_2S$ возрастает до прежнего значения. Это означает, что каталитическая активность твердой фазы остается практически неизменной.

Совокупность полученных результатов показывает, что основное количество $H_2S$ в изученном процессе образуется параллельно $SO_2$ по независимому пути, в результате воздействия цепной газофазной реакции на сульфиды.

## ԾԾՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ ԲՆԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԵՏ ԿՈՆՏԱԿՏԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Տ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ա. Զ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՅՈՒԼԶԱԴՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է ծծմբային գազի ազդեցությունը մետաղների սուլֆիդների (խալկոպիրիտի) փոխարկման պրոցեսի վրա բնական գազի գազաֆազ շղթայական-օքսիդացման ռեակցիայի հետ կոնտակտի պայմաններում։ Պրոցեսի ուսումնասիրությունը կատարված է կոնտակտի հաստատուն ժամանակամիջոցի (11,2 վրկ) և ջերմաստիճանի (1038 K) պայմաններում։*

*Ստացված արդյունքները ցույց են տալիս, որ ռեակցիայի պրոցեսում ծծմբաջրածինը և ծծմբային գազը գոյանում են զուգահեռ, իրարից անկախ։ Ծծմբաջրածինը մասամբ գոյանում է նաև ծծմբային գազից կատալիտիկ ճանապարհով։*

## THE INFLUENCE OF SULPHURDIOXIDE ON THE TRANSFORMATION PROCESS OF CHALCOPYRITE IN CONTACT WITH THE CHAIN OXIDATION REACTION OF NATURAL GAS

G. Ts. VARDERESSIAN. A. Z. KARAPETIAN, O. M. NIAZIAN, A. A. GYULZADIAN and A. A. MANTASHIAN

The transformation process of chalcopyrite ($CuFeS_2$) in contact with the gas phase chain reaction of oxidation of natural gas has been studied in the presence of sulphur dioxide.

The process has been studied at 1038 K and a constant time of contact ($t_к = 11{,}2$ *sec*). The results obtained show that hydrogen sulphide and sulphur dioxide are formed simultaneously, but independently. However, a small amount of hydrogen sulphide is generated from sulphur dioxide catalyti cally.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Манташян, О. М. Ниазян,* Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
2. *А. З. Карапетян, О. М. Ниазян, А. А. Манташян,* Арм. хим. ж., 37, 3 (1984).
3. *А. З. Карапетян, О. М. Ниазян, А. А. Манташян,* Арм. хим. ж,. 37, 73 (1984).
4. *Е. М. Некрич,* Ж. хим. пром., № 3, 33 (161) (1980).
*S. P ater, G. Woy,* Chemic—Ingenieur—Technik, 41, 1 (1969).