

1. Colthup N. B. — J. Am. Opt. Soc., 1950, vol. 40. p. 397.
2. Пат. 1.553.407 (1969); Фр./Rips R., Derappe C. — С. А., 1970, vol. 72, p. 66613.
3. Пат. 17.013 (1967) Яп./Tnaka T., Kitakata, Nagai Y. — С. А., 1868, vol. 68. p. 95560.
4. Пат. 6 921.217 (1969) Яп./Kumanotani, Tanaka K. — С. А., 1970, vol. 72, p. 56510.
5. Пат. 3.422.062 (1962) США/Segal Ch., Faurote Ph. — С. А., 1969, vol. 70, p. 58641.
6. Ковнер М. А., Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., 1960, т. 9, с. 170.
7. Перегудов Г. В., Ковнер М. А. — Опт. и спектр., сб. 2, Молекулярная спектроскопия, 1963, с. 155.
8. Ковнер М. А., Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1959, т. 7, с. 751.
9. Богомолов А. М. — Опыт и спектр., 1961, т. 10, с. 322.
10. Ковнер М. А., Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1958, т. 4, с. 301.
11. Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., сб. 2, Молекулярная спектроскопия, 1963, с. 104.
12. Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 186.
13. Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 696.
14. Наканиси К. — Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1965, с. 32.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 553—557 (1986г.)*

УДК 541.1+542.943+547.211+542.945.27

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В. Р. БАГДАСАРЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1984

Изучены закономерности превращения халькопирита под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа при  $T=973\text{K}$  и соотношения природного газа и воздуха 5:1.

Установлено, что продуктами реакции являются  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  и  $\text{SO}_2$ , выходы которых зависят от интенсивности протекания цепной газофазной реакции и меняются с изменением диаметра реактора, а также времени контакта газофазной реакции.

Рис. 3, табл. 1, бвбл. ссылок 4.

В работах [1—3] 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 халькопирита было установлено, что в начале процесса наблюдается выделение  $\text{SO}_2$ , выход которого резко падает во времени, затем в продуктах реакции обнаруживается сероводород. Далее выделение  $\text{SO}_2$  прекращается, и процесс протекает с образованием только  $\text{H}_2\text{S}$ .

В настоящей работе изучалось влияние диаметра реактора, времени контакта газофазной реакции, массы концентрата на интенсивность цепной газофазной реакции превращения халькопирита в сложном со-



пряженном процессе. Эксперименты проводились, как и в работах [1—3], в проточных условиях при атмосферном давлении и  $T=973\text{K}$ , в кварцевом реакторе с диаметром  $d=40\text{ мм}$ . Установка и методика опытов подробно описаны в [2]. В качестве сульфида использовался порошкообразный халькопирит—медный концентрат. Соотношение природного газа к воздуху во всех опытах было постоянным—3 : 1.

Опыты проводились с разными навесками халькопирита—0,5; 1 и 2 г, помещаемыми в кварцевые лодочки разных длин—3,3; 6,6 см. Разделение  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$  проводилось хроматографическим методом [2].  $\text{CS}_2$  анализировался на колонке  $l=3\text{ м}$ ,  $d=4\text{ мм}$ , заполненной реоплексом 400. Скорость газа-носителя (гелия) составляла  $20\text{ см}^3/\text{мин}$ . Температура колонки  $323\text{K}$ . Детектирование осуществлялось с помощью катарометра.

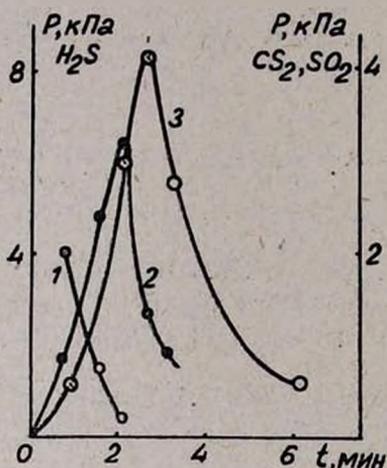


Рис. 1. Зависимость концентраций  $\text{SO}_2$  (1),  $\text{CS}_2$  (2) и  $\text{H}_2\text{S}$  (3) в газе от продолжительности опыта в реакторе диаметром  $d=40\text{ мм}$ , при  $t_k=32,5\text{ с}$ ,  $m=0,5\text{ г}$ ,  $l=3,3\text{ см}$ .

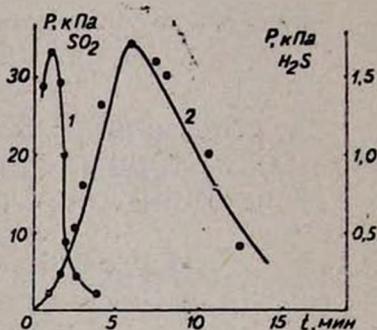


Рис. 2. Зависимость концентраций  $\text{SO}_2$  (1),  $\text{H}_2\text{S}$  (2) в газе от продолжительности опыта в реакторе диаметром  $d=20\text{ мм}$ , при  $t_k=32,5\text{ с}$ , массе концентрата  $m=0,5\text{ г}$ , длине лодочки  $l=3,3\text{ см}$ .

На рис. 1 проведены кривые накопления продуктов в зависимости от продолжительности опыта в реакторе с большим диаметром  $d=40\text{ мм}$  при тех же условиях, что и в реакторе с малым диаметром ( $t_k=32,5\text{ с}$ ,  $m=0,5\text{ г}$ ) [2]. В продуктах реакции обнаружен новый серусодержащий продукт  $\text{CS}_2$ . Кривая накопления этого соединения меняется аналогично кривой накопления  $\text{H}_2\text{S}$  (рис. 1). Эти результаты сопоставлялись с данными, полученными в реакторе с  $d=20\text{ мм}$  (рис. 2), в котором ранее [2] подробно изучалась кинетика процесса. Сравнивая данные, представленные на рис. 1 и 2, видим, что при переходе от реактора с диаметром  $d=20\text{ мм}$  к реактору с диаметром  $d=40\text{ мм}$  максимальная концентрация  $\text{H}_2\text{S}$  увеличивается в 5 раз, выход  $\text{SO}_2$  при  $t=1\text{ мин}$  уменьшается в  $\sim 16$  раз и сокращается время, в течение которого наблюдается выделение этого продукта. Выход  $\text{SO}_2$  по ходу превращения

непрерывно падает. В общей сложности с увеличением диаметра сосуда эффективность превращения халькопирита с образованием  $H_2S$  усиливается и уменьшается образование  $SO_2$ . Исходя из того, что с увеличением диаметра реактора эффективность протекания цепной реакции должна увеличиваться [4], т. е. должна возрастать концентрация радикалов, то естественно, что образование  $H_2S$  и  $CS_2$ , обусловленное протеканием цепной газовой реакции, также увеличивается. Опыты, проведенные в указанных двух реакторах в отсутствие халькопирита, показывают, что цепная реакция окисления природного газа действительно ускоряется в реакторе с большим диаметром при прочих равных условиях. С переходом к реактору с большим диаметром увеличиваются расходы кислорода и углеводородов, содержащихся в природном газе. Таким образом, в соответствии с общими положениями теории цепных газовой реакции [4] увеличение диаметра реактора приводит к интенсификации процесса. К изменению концентрации радикалов, а значит, и к изменению эффективности превращения сульфидов металлов должно приводить также изменение времени контакта газового потока  $t_k$ . В зависимости от  $t_k$  в системе будут реализовываться разные глубины превращения, а следовательно, и разные концентрации радикалов. В связи с этим подробно изучалась зависимость выхода серосодержащих продуктов от времени контакта. Масса навески по-прежнему составляла 0,5 г. Данные, полученные при  $t_k = 32,5; 52,5$  и  $70$  с, приводятся на рис. 3. Из этих данных следует, что максимальная концентрация  $H_2S$  меняется в зависимости от  $t_k$ . Наибольшее значение достигается при  $t_k \sim 50$  с.

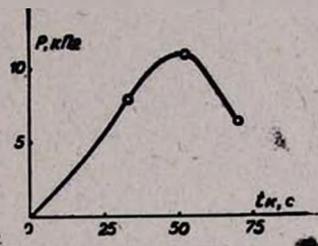


Рис. 3. Зависимость максимальной концентрации  $H_2S$  от времени контакта.

Таблица

Выход продуктов при различных параметрах

Масса концентрата, $m, г$	Длина лодочки, $l, см$	Время контакта, $t_k, с$	Максимальные концентрации продуктов реакции				
			$d_1 = 20 мм$		$d_2 = 40 мм$		
			$SO_2, кПа$	$H_2S, кПа$	$SO_2, кПа$	$H_2S, кПа$	$CS_2, кПа$
0,5	3,3	32,5	33,2	1,7	3,2	8,3	1,8
0,5	3,3	52,5	—	—	1,9	11,0	4,7
0,5	3,3	70,0	—	—	2,0	6,5	4,0
1,0	6,6	52,5	—	—	2,5	17,3	6,5
2,0	6,6	52,5	—	—	4,6	32,7	8,5

Менее интенсивные превращения наблюдаются при меньших и больших временах контакта. Закономерности накопления продуктов в реакторе диаметром  $d = 40 мм$  изучались также при различных навесках халькопирита —  $m = 1$  и  $2 г$ . При этом порошкообразный халькопирит был засыпан в лодочку длиной  $l = 6,6 см$ . В обоих случаях в продуктах реакции обнаружены все 3 серосодержащих сое-

динения ( $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $SO_2$ ). Как следует из данных таблицы, при увеличении навески концентрата, независимо от распределения его по длине лодочки, наблюдается увеличение выхода  $H_2S$  пропорционально массе сульфида. Выходы  $CS_2$  и  $SO_2$  меняются слабее.

Таким образом, полученные результаты наряду с данными работ [1—3] показывают, что под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа протекает сопряженный процесс превращения халькопирита с образованием серосодержащих продуктов— $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CS_2$ . Интенсивность и направление этого сложного процесса зависят от таких параметров, как диаметр реакционного сосуда и время контакта, которыми определяется интенсивность цепных газофазных реакций.

ԲՆԱԿԱՆ ԳԱԶԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՏԱԿ ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏԻ ՓՈՆԵՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Ռ. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ծծումբ պարունակող միացութիւնների ելքերի փոփոխության օրինաչափութիւնները բնական գազի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի ազդեցության տակ պինդ անօրգանական միացության՝ խալկոպիրիտի փոխարկման ժամանակ:

Պրոցեսն ուսումնասիրված է 973 K-ում շղթային պայմաններում մթնոլորտային ճնշման տակ, երբ բնական գազ: օդ հարաբերութիւնը եղել է 3:1: Հաստատված է, որ ռեակցիայի արգասիքներն են  $H_2S$ ,  $CS_2$  և  $SO_2$ :

Ցույց է տրված, որ ռեակցիոն անոթի տրամագծի մեծացումը բերում է խալկոպիրիտի փոխարկմանը  $H_2S$ -ի առաջացման ուղղութիւնով  $H_2S$ -ի ելքը մեծանում է խալկոպիրիտի զանգվածի մեծացմանը զուգընթաց:

Ցույց է տրված նաև, որ պրոցեսի ինտենսիվութիւնը կախված է շղթայական ռեակցիան բնութագրող այնպիսի մեծութիւններից, ինչպիսիք են հպման ժամանակամիջոցը և փորձանոթի տրամագիծը:

REGULARITIES IN THE TRANSFORMATION OF CHALCOPYRITE UNDER THE INFLUENCE OF CHAIN REACTIONS IN NATURAL GAS OXIDATION

V. R. BAGHDASSARIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

Changes in the yields of sulphur-containing products have been investigated in the process of gasphase oxidative chain reaction of natural gas proceeding in presence of solid chalcopirite. The process has been studied under flow conditions, at atmospheric pressure, and T-973 K in case of a gaseous mixture having a ratio of natural gas to air equal to 3:1. Gaseous desulphurization products such as  $SO_2$ ,  $H_2S$  and  $CS_2$  have been also detected during the reaction.

It has been shown that the conversion of chalcopirite into  $H_2S$  becomes more effective, whereas that to  $SO_2$  is weaker as the diameter of the reactor is increased. The greater the mass of chalcopirite, the

higher the yield of  $H_2S$ . It has been established that the intensity of the process depends upon such chain reaction characteristics as the time of contact and the diameter of the reactor.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
2. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 3.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 73.
4. Семенов Н. Н. — Цепные реакции. Ленинград, Госхимтехиздат, 1934, с. 44.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 557—563 (1986 г.)*

УДК 541.132

### ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ

П. П. МХИТАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 IX 1985

Изучена электропроводность газов  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  и  $HCl$  в присутствии и в отсутствие паров воды. Показано, что электропроводность смеси газов и паров воды на много порядков выше, чем электропроводность отдельных компонентов. Электропроводность этих газов в отсутствие паров воды, за исключением аммиака, практически равна нулю. Сделан вывод о том, что увеличение электропроводности является следствием электролитической диссоциации в газовой фазе при взаимодействии газа с парами воды. Полученные результаты могут быть использованы для понимания отдельных вопросов атмосферной химии.

Рис. 4, табл. 7, библиографические ссылки 3.

Несмотря на то, что известен ряд путей образования ионов в газовой среде [1], тем не менее в литературе не рассматриваются пути ионизации молекул в газовой фазе в присутствии паров воды, за счет электролитической диссоциации.

Лишь в работе [2] была высказана гипотеза о возможности такой ионизации.

В настоящей работе поставлена цель экспериментально установить эту возможность на примере таких газов, как  $HCl$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$  и их смеси. Известно, что наиболее часто встречающиеся случаи выбросов промышленных газов в атмосферу сопряжены с углекислым газом, окислами серы и азота, аммиаком и др.

Опыты проводились при 20—25° и атмосферном давлении на установке, схематически изображенной на рис. 1.

Установка получала питание от блока УИП-1 (1) с постоянным напряжением в пределах 0—600 В. Электрический ток, обусловленный ионной проводимостью газов, усиливался с помощью усилителя (2) и