ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211 + 542.945.27

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ МОЛИБДЕНИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И УГЛЕВОДОРОДОВ

А. Ж. КОСОЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XII 1997

Изучен процесс превращения молибденита под воздействием цепных реакций окисления водорода и углеводородов в двух реакторах: без свободного объема и со свободным объемом. Исследования проводились при атмосферном давлении в струевых условиях при температурах 873–1023К и разных временах контакта и соотношениях исходных веществ (H_2 : воздух=3:1; 3:1,3; углеводород : воздух =3:1; 1,5:1). Показано, что в реакторе без свободного объема степень десульфуризации молибденита увеличивается. Установлено, что интенсивность процесса находится в зависимости от параметров, влияющих на интенсивность цепной газофазной реакции.

Рис. 5, библ. ссылок 8.

Как было показано в работах [1-3], молибденит под воздействием цепных газофазных реакций окисления водорода и углеводородов подвергается превращению с выделением сероводорода. В случае углеводородов наряду с сероводородом выделяется CS_2. Процесс осуществляется при температурах 873–1023К. Между тем, восстановление молибденита только водородом с образованием сероводорода протекает лишь при температурах выше 1200К. В случае воздействия цепной

реакции, протекающей с участием атомов и радикалов, обладающих исключительно высокой активностью, превращение твердой фазы осуществляется при существенно пониженных температурах. Однако при сравнении экспериментальных данных, полученных при воздействии теми же цепными реакциями на халькопирит [4-6] и молибденит [3], были наблюдены некоторые отличия. Так, уменьшение свободного объема реактора, в котором развивается газофазная цепная реакция, приводит не к снижению интенсивности процесса превращения молибденита, как это наблюдается в случае халькопирита [6], а наоборот — к повышению [3]. Между тем, с точки зрения общих представлений о закономерностях протекания цепных реакций [7, 8] уменьшение диаметра реактора должно было оказывать подавляющее действие на процесс.

Исходя из этого в данной работе поставлена цель провести сопоставительные исследования кинетики процесса в различных реакторах, в том числе в реакторе, полностью заполненном порошкообразным молибденитом.

Экспериментальная часть

Во всех предыдущих исследованиях процесс превращения сульфидов металлов под воздействием цепной газофазной реакции осуществлялся в цилиндрическом реакторе, в котором находилась лодочка с образцом сульфида. В данной работе опыты проводились в различных реакторах: а) в цилиндрическом реакторе диаметром 1,6 *см*, в который помещалась кварцевая лодочка с навеской молибденита; б) в U-образном реакторе диаметром 0,8 *см*, заполненном молибденитовым концентратом; в) в цилиндрическом вращающемся реакторе диаметром d = 1,6 *см*, длиною в 10 *см*, с навеской порошкообразного молибденита, распределенной по всей длине внутри реактора.

Навеска молибденитового концентрата в составе MoS_2-81,5%, $CuFeS_2$-5,52%, SiO_2-5,7%, в разных опытах составляла 1-5 *г*. Реакторы помещались в электрический обогреватель, снабженный терморегулятором. Схема установки с U-образным реактором приводится на рис.1. Эксперименты проводились в проточных условиях при 873 — 1023K. В реактор подавалась газовая смесь

водорода или углеводорода с воздухом при атмосферном давлении в соотношениях: H_2:возд. = 3:1; 3:1,3; углеводород:возд. = 3:1; 1,5:1 и различных скоростях газового потока. Время контакта газофазной реакции (τ) в разных опытах менялось от 3 до 40 *с*.

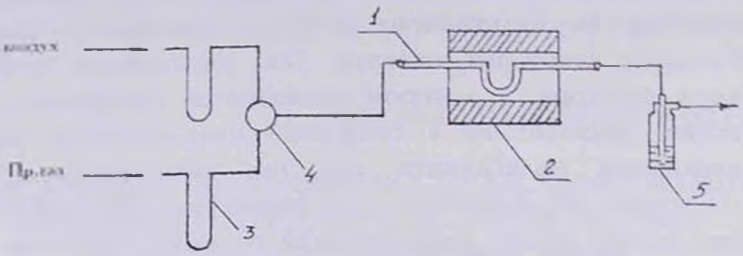

Рис. 1. Схема установки: 1 — реактор, заполненный молибденитовым концентратом; 2 — терморегулируемый обогреватель; 3 — реометры; 4 — смеситель; 5 — поглотитель.

Продолжительность опыта в экспериментах со смесью углеводородов с воздухом составляла в отдельных случаях 6 *ч*, в случае водорода с воздухом — до 30 *мин*.

Для анализа отходящих газов на содержание H_2S, CS_2 и SO_2 периодически, с определенной частотой, отбиралась газовая смесь с конца реактора, при выходе из зоны реакции. Отбор проб проводился через специальные устройства с помощью шприца. Анализ газов производился хроматографически. Разделение газов обеспечивалось на колонках длиной l = 300 *см* и диаметром d = 0,3 *см*, заполненных полисорбом — 1 или реоплексом, при температуре 323К. Детектирование производилось с помощью катарометра.

Результаты и их обсуждение

На основе экспериментальных данных были построены кривые изменения содержания сероводорода, а также сероуглерода и сернистого газа в реакционных газах по ходу опыта, при различных временах и различных условиях проведения процесса.

Опыты, проведенные в цилиндрическом реакторе, показывают, что в интервале температур 973-1007К при всех изученных соотношениях реагирующей газовой смеси — угле-

водород:возд. (природный газ:возд. = 3:1; 1,5:1) и всех скоростях подачи газовой смеси в реактор ($\tau = 3$-40 *с*) единственным газообразным серусодержащим продуктом является SO_2. Только с повышением температуры до 1023К наряду с SO_2 в зависимости от условий образуются также H_2S и CS_2. При этих температурах, но при малых временах контакта ($\tau = 3$ *с*), процесс также протекает с образованием только SO_2. На рис.2 (кр.а) и рис.3 приводятся кинетические кривые образования серусодержащих продуктов при различных временах контакта (Т = 1023К, углеводород:возд. = 3:1).

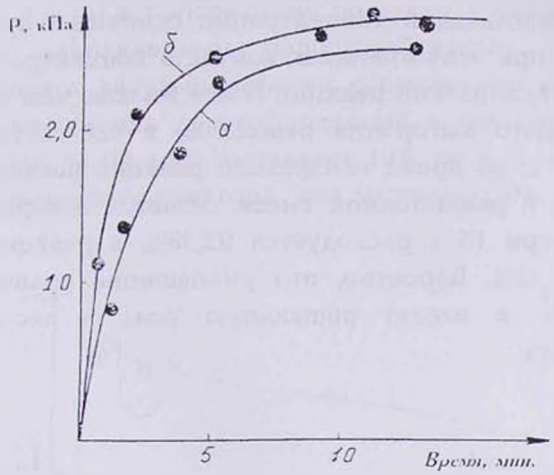

Рис.2. Кинетика выделения SO_2 при Т=1023К; $d_{реак}$=16 *мм*; m=0,5 *г*; τ=3 *с*; а) углеводород : воздух = 3:1; б) углеводоод : воздух = 1,5:1.

При увеличении времени контакта до 7 *с* характер процесса меняется. Если в первом случае выход SO_2 растет во времени, достигая предельного значения, и далее остается постоянным, то при $\tau = 7$ *с* (рис.3) выход SO_2 уменьшается уже на начальных стадиях процесса и на третьей минуте этот продукт исчезает. При времени контакта 7 *с* по мере уменьшения образования SO_2 появляется H_2S, выход которого растет во времени, достигая максимального значения 1,21 *кПа* на 30-40-ой минуте. В этих условиях образуется также CS_2, но в меньших концентрациях, чем H_2S. Сравнивая результаты, полученные при двух временах контакта (3 и 7 *с*), видим, что такие серусо-

держащие продукты, как H_2S и CS_2, образование которых можно связать с протеканием цепной реакции, возникают лишь при более высоких временах контакта, в условиях, когда газофазная реакция более развита и концентрации свободных радикалов и атомов должны быть достаточно высокими. Повышение времени контакта до 15 *с* не приводит к изменению закономерностей изменения выходов серусодержащих продуктов. Однако при этом времени контакта концентрации продуктов более низкие, чем при 7 *с*. Максимальная концентрация H_2S уменьшается от 1,21 до 0,69 *кПа*. Уменьшается также концентрация CS_2. Вместе с этим увеличивается время достижения максимальной концентрации основного продукта (H_2S). Очевидно, при этих временах контакта концентрация активных центров в газофазной реакции более низкая, чем при 7 *с*, из-за существенного выгорания реагентов, в частности, кислорода. Так, при 7 *с*, во время газофазной реакции расходуется 83,21% кислорода, в реакционной смеси остается неизрасходованным 16,79%, а при 15 *с* расходуется 92,58%, в реакционной смеси остается 7,42%. Вероятно, это уменьшение количества кислорода вдвое и играет решающую роль в десульфуризации молибденита.

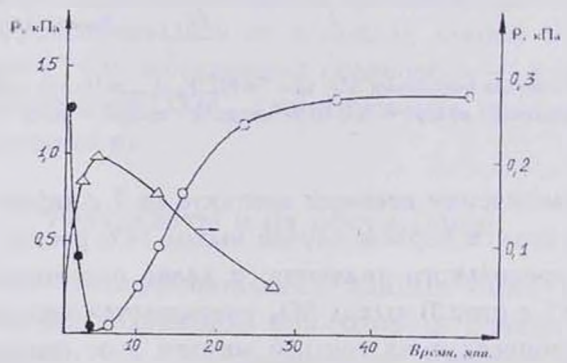

Рис. 3. Кинетика выделения (○) – H_2S; (●)– SO_2; (Δ)– CS_2 при T=1023K; углеводород : воздух =3:1; $d_{реак}$=16 *мм*; m=0,5 *г*; τ=7 *с*.

Увеличение содержания кислорода в реагирующей смеси, при 1023K приводит к увеличению эффективности воздействия цепной газофазной реакцией. Так, смесь состава углеводород:возд.= 1,5:1

оказывает более сильное воздействие на твердую фазу (рис.4), чем смесь состава углеводород:возд.=3:1. Выделение серусодержащих продуктов усиливается. Вероятно, при этих составах реагирующей смеси скорость цепной реакции в целом более высокая и соответственно реализуются более высокие концентрации атомов и радикалов. Тем не менее, и в данных условиях, но при малом времени контакта (3 *с*), как и прежде, сера выделяется только в виде SO_2 (рис.2 кр.б). Более того, выход его в этом случае увеличивается, очевидно, в связи с увеличением концентрации кислорода в реагирующей смеси.

При переходе от реактора со свободным объемом с диаметром 1,6 *см* к U-образному реактору с диаметром 0,8 *см*, полностью заполненному порошкообразным молибденитом (рис.5), процесс десульфуризации существенно интенси-фицируется. Если степень десульфуризации в реакторе со свободным объемом за 90 *мин* составляет 10%, то в U-образном, полностью заполненном реакторе она достигает 30%.

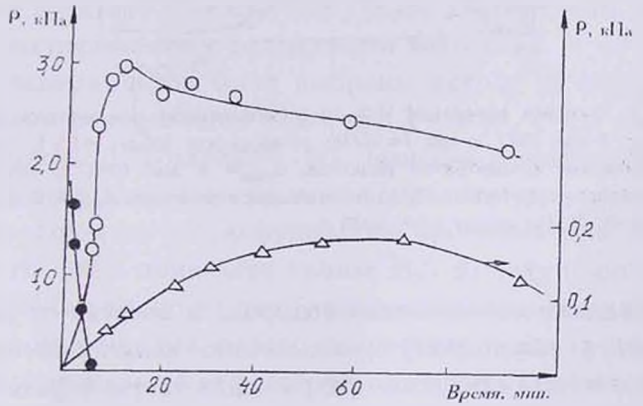

Рис.4. Кинетика выделения (○) – H_2S; (●) – SO_2; (Δ) – CS_2 при T=1023K; углеводород: воздух =1,5:1; $d_{реак}$=16 *мм*, m=0,5 *г*; τ=7 *с*.

На рис.5 приводится кривая изменения содержания сероводорода в реакционных газах по ходу процесса в U-образном реакторе при превращении молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода (H_2:возд.=3:1), при навеске в 1 *г*. Температура в этих опытах составляла 873K, время контакта – 30 *с*. Увеличение времени контакта до 40 *с*

приводит к уменьшению максимальной концентрации и общего количества выделяющегося H_2S в 1,7 раз. Уменьшение времени контакта до 15 с также приводит к уменьшению максимальной концентрации сероводорода в 1,5 раз.

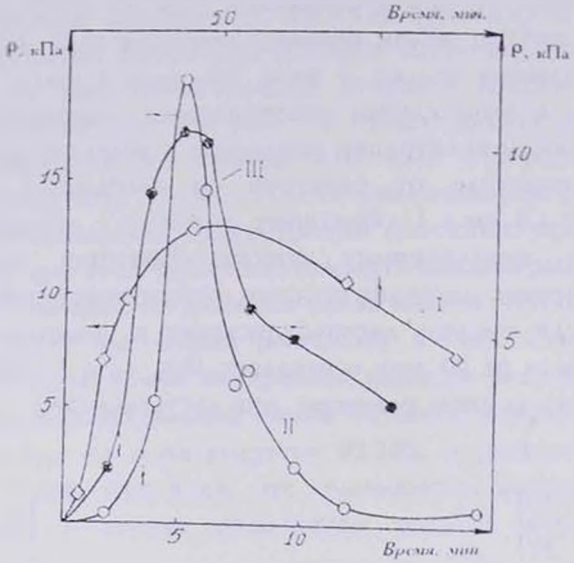

Рис.5. Кинетика выделения H_2S: 1) в заполненном концентратом реакторе, $d_{реак}$= 8 *мм*; m=2 *г*; при T=1023K; углеводород: воздух =1,5:1, τ=7 *с*. 2) в заполненном концентратом реакторе, $d_{реак}$= 8 *мм*; m=1 *г*; при T=873K; H_2: воздух =3:1; τ=30 *с*. 3) во вращающемся реакторе, $d_{реак}$=16 *мм*; m=5 *г*; при T=873K; H_2: воздух =3:1; τ=30 *с*.

Изменение соотношения водорода и воздуха от 3:1 до 3:1,3 приводит к некоторому уменьшению выделившегося H_2S и задержке начала процесса превращения твердой фазы.

Были проведены опыты с разными навесками молибденита (1 и 2 *г*) при воздействии цепной реакцией окисления водорода. Рассчитанные по приведенным кривым общие количества образовавшегося сероводорода соответственно составляют 14 и 26 *мг*. Это означает, что в первом случае имеет место 3,9%, а во втором случае 3,6% десульфуризация, тогда как в обыкновенном, незаполненном цилиндрическом реакторе с диаметром 1,6 *см* процент десульфуризации составлял 2,4% при навеске в 1 *г* [3]. Надо отметить также, что при навеске в 1 *г* реактор заполнен

частично и над навеской оставался свободный объем, тогда как при засыпке навески в 2 *г* реактор заполнен полностью.

Из сказанного следует, что в полностью заполненном реакторе без свободного объема процесс протекает существенно глубже. Изменение навески от 1 до 2 *г* изменяет количество извлеченной серы практически вдвое. Процент извлеченной серы при этом остается постоянным. Этот важный факт говорит о том, что глубина превращения не зависит от количества образца.

Рентгенофазовый анализ твердой фазы — молибденита, показывает, что в ходе процесса десульфуризации под воздействием цепной реакции окисления водорода имеет место разрушение кристаллической решетки твердой фазы, порою с образованием молибдена (в следах). Данные по анализу твердой фазы для десульфуризации под воздействием цепной реакции окисления природного газа не имеются.

Превращение молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода было исследовано также во вращающемся реакторе с диаметром 1,6 *см*, длиною в 10 *см*. Проводились эксперименты с различными навесками — от 1 до 5 *г*. Условия экспериментов были выбраны исходя из результатов, полученных в неподвижном реакторе: $T = 873K$, $\tau = 30$ *с*, соотношение водорода и воздуха = 3:1. Навеска порошкообразного молибденита распределена по всей длине внутри реактора тонким слоем. Процесс десульфуризации протекает при навесках более 2 *г*. На рис.5 приведена кривая H_2S по ходу процесса при навеске 5 *г*. Как видно из рис.5, закономерность выделения сероводорода не меняется, однако концентрация его существенно ниже, чем в неподвижном реакторе, для навески в 1 *г*.

Следовательно, можем сказать, что на процесс выделения сероводорода при воздействии цепной реакцией окисления водорода и углеводородов на молибденит существенную роль играет величина свободного объема реактора. Вопреки ожиданиям, в отсутствие свободного объема в реакторе процесс протекает более интенсивно.

Полученные результаты в целом свидетельствуют о взаимосвязи цепной газофазной реакции с процессом десульфуризации молибденита.

ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԱԾԽԱՋՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԳԱԶԱՖԱԶ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԻ ԾԾՄԲԱԶՐԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ժ. ԿՈՍՈՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մոլիբդենիտի փոխարկման գործընթացը՝ ջրածնի եւ ածխաջրածինների օքսիդացման շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ. երկու տիպի՝ առանց ազատ ծավալի եւ ազատ ծավալով ռեակտորներում: Հետազոտությունները կատարվել են մթնոլորտային ճնշման տակ. հոսքային պայմաններում. 873-1023K ջերմաստիճանային միջակայքում եւ տարբեր կոնտակտի տևողությունների դեպքում: Գազաֆազ ելանյութերի հարաբերությունը կազմել է H_2:օդ = 3:1, 3:1.3; ածխաջրածին:օդ = 3:1, 1,5:1: Ցույց է տրվել, որ առանց ազատ ծավալի ռեակտորում մոլիբդենիտի ծծմբազրկման աստիճանն ավելանում է: Հաստատվել է, որ փոխարկման ինտենսիվությունը կախվածության մեջ է գտնվում այն պարամետրերից, որոնցով պայմանավորված է շղթայական ռեակցիայի ինտենսիվությունը:

KINETIC LAWS FOR THE CONVERSION OF MOLYBDENITE UNDER THE EFFECT OF HYDROGEN OR HYDROCARBON GAS PHASE OXIDATION CHAIN REACTIONS

H. J. KOSSOYAN and A. A. MANTASHYAN

The process of molybdenite conversion has been studied under the effect of hydrogen and also of hydrocarbon gas phase oxidation chain reactions in two type reactors: in a reactor with and without free volume . Studies have been carried out at atmospheric pressure, flow conditions, the temperature being 873÷1023K and at different ratios of gas phase initial reagents (H_2 : air = 3:1; 3:1,3; hydrocarbon : air = 3:1; 1,5:1), while the reduction of molybdenite only by hydrogen occurs above 1200K. In the case of chain reaction, proceeding by participation of atoms and radicals, possessing exclusively high activity, the conversion of solid phase takes place at essentially low temperatures. However the comparison of experimental data obtained for chalkopyrite and molybdenite indicated some differences. The decrease of reactor free volume results in intensification of reduction process for molybdenite (contrary to chalkopyrite) while in the view of general notions concerning the laws of chain reactions, the decrease of reactor diameter should exert more efficient influence on the process.

The aim of the present investigation was to carry out comparative studies for the kinetics of the process in various reactors, including the reactor filled in with molybdenite powder.

Experiments carried out in cylindrical type reactor showed that at 973÷1007K, for all the studied ratios of gas mixture – hydrocarbon : air and at all gas flow rates (τ = 3÷40 *s*) the only sulfur containing product is SO_2. The increase of temperature to 1023K results in the formation of H_2S And CS_2, along with SO_2. However at low contact times (τ = 3 *s*) the process proceeds only by formation of SO_2. The

character of the process is being changed if the contact time is increased to 7 *s*. Comparing these results we see that, when chain reaction is much more developed (τ = 7 *s*), i.e. the concentration of free radicals and atoms is quite high and the process is more intensive, then H_2S and CS_2 are formed.

The increase of oxygen concentration in reaction mixture (hydrogen:oxygen = 1,5:1), at 1023K, influences the solid phase compound efficiently, probably because of the higher chain reaction rate and as a result of higher concentrations of free radicals and atoms participated.

The desulfurization degree for molybdenite appeared to be increased in the reactor without free volume. For example, for the mixture of hydrocarbon:oxygen = 1,5:1; T=1023K; τ = 7 *s* if reactor diameter is decreased from 16 to 8 mm, being filled in with molybdenite, desulfurization degree is increased from 10% up to 30%, the exposition time being 90 min. For the mixture of hydrogen:oxygen = 3:1; T=873K; τ = 30 *s*; it is increased from 2,4% up to 4%, the degree of conversion being independent on mass of the sample.

Based on experimental data a conclusion could be put forward that the process of hydrosulfide formation, is essentially influenced by free volume, when molybdenite is effected by chain reactions.

The results obtained testify the interrelations of gas phase reaction with desulfurization process of molybdenite.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Манташян А.А., Ниазян О.М.* // Арм.хим.ж., 1981, т.34, №6, с.523

[2] *Косоян А.Ж., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М., Манташян А.А.* // Арм.хим.ж., 1986, т.39, №4, с.208

[3] *Косоян А.Ж., Ниазян О.М., Манташян А.А.* Превращение молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода (препринт). Ереван, 1987

[4] *Карапетян А.З., Ниазян О.М., Манташян А.А.* // Арм.хим.ж., 1984, т.37, №1, с.73

[5] *Карапетян А.З., Ниазян О.М., Манташян А.А.* // Арм.хим.ж., 1984, т.37, №2, с.75

[6] *Багдасарян В.Р., Хачатрян Л.А., Ниазян О.М., Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1986, т.27, №1, с.16

[7] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958

[8] *Штерн В.Я.* Цепные реакции углеводородов в газовой фазе. М., АН СССР, 1955.