

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.124.7:518.5

**ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ
ДОБАВОК СЕРНИСТОГО ГАЗА**

Проблема утилизации сернистого газа, содержащегося в отходящих газах тепловых электростанций, химических и металлургических производств, остается актуальной и имеет важное экологическое и промышленное значение. Одним из путей решения этой задачи может стать разработка новых эффективных способов окисления его в легкоулавливаемый серный ангидрид – SO_3 . Существующие в настоящее время способы являются сугубо каталитическими, с использованием дорогостоящих катализаторов, требующих периодической регенерации и замены их, поэтому поиски альтернативных путей окисления SO_2 в SO_3 весьма актуальны. Окисление пероксидными радикалами RO_2 и HO_2 может стать эффективным путем превращения SO_2 в SO_3 . Эти радикалы содержат свободную валентность на кислороде, и поэтому реакция передачи кислорода молекуле SO_2 должна протекать с малой энергией активации. Источниками таких радикалов могут служить цепные реакции окисления и медленного горения углеводородов, включая режимы холодно-пламенного окисления. Действительно, концентрации перекисных радикалов в этих процессах достигают значений 10^{13} – 10^{14} см^{-3} [1,2]. Предварительные данные [3] показывают справедливость рассматриваемых здесь представлений об окислении SO_2 пероксидными радикалами. Исходя из этого возникла задача изучения влияния добавок SO_2 на кинетику и механизм окисления метана, простейшего и наиболее доступного природного углеводородного газа. Эти исследования могут выйти за рамки первоначально поставленной нами задачи и иметь более общее значение для понимания механизма процессов горения природного углеводородного сырья с серусодержащими соединениями. Следует отметить, что вопрос превращений SO_2 в различных условиях является предметом исследований также различных авторов [4-6].

Наши опыты проводились в статическом реакторе на стандартной вакуумной установке со смесью метан-кислород в соотношении 1:2, при $T=455$ и

513°C, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$. Для анализов использовались хроматографические и фотоколориметрические методы.

Как показывают полученные экспериментальные данные при температурах 513 и 455°C, добавки SO_2 ускоряют процесс окисления метана (рис.1 и 2). На рис.1 представлены кинетические кривые расхода метана с различными добавками SO_2 при $T=513^\circ\text{C}$, а на рис. 2 – рассчитанные по экспериментальным данным изменения скорости процесса по расходу метана при $T=455^\circ\text{C}$.

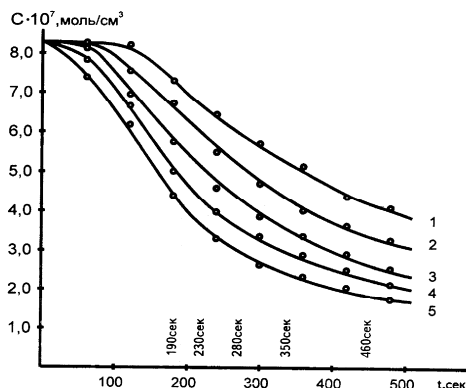


Рис. 1 Кинетические кривые расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:\text{т}$, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $T=513^\circ\text{C}$, без добавки SO_2 (1), с добавкой SO_2 (2) – 6,8%, (3) – 10%, (4) – 10%, (5) – 33%.

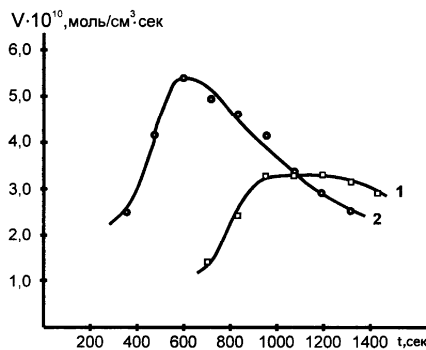


Рис. 2 Изменение скорости расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:\text{т}$, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $T=455^\circ\text{C}$, без добавки SO_2 (1), с добавкой SO_2 (2) – 10%.

Таким образом, добавки SO_2 сокращают период индукции и ускоряют дальнейшее окисление метана по ходу его превращения, очевидно, принимая активное участие в этом сложном цепном химическом процессе. Изучение более подробной кинетики и механизма наблюдаемого явления будет предметом наших дальнейших исследований.

Работа выполнена при содействии гранта NFSAT #EC 035-01, SRDF #BGP7418.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ԾՄՄԲԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Է. ԷԼՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են մեթանի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի առանձնահատկությունները ծծմբային գազի՝ SO_2 , առկայությամբ: Հաստատված է SO_2 -ի արագացնող ազդեցությունը շղթայական պրոցեսի զարգացման վրա: Բացահայտված է ածխաջրածնային գազերի այրման քիմիզմի լիակատար բացահայտման և գործնականում դրանց դեկավարման համար մանրակրկիտ կինետիկական հետազոտությունների անհրաժեշտությունը:

OXIDATION OF METHANE AT THE PRESENCE OF THE ADDITIONS OF SULFUROUS GAS

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN, A. M. AVETISYAN and A. E. ELOYAN

The kinetic features of a methane oxidation chain reaction are studied at the presence of the additions of sulfurous gas SO₂. The accelerating effect of SO₂ additions on development of the chain process is observed. The necessity of detailed kinetic studies for complete comprehension of chemical mechanism of processes of hydrocarbon gases combustion and control to them in practice is found out.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А. А.* // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [2] *Mantashyan A. A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v. 5, №4, p. 545.
- [3] *Манташян А. А., Демирчян Р. А., Вардересян Г. Ц., Сиракян М. А., Гюльзаян А. А.*, А.с. 1281510 (1986).
- [4] *Никиша Л. В.* // Кинетика и катализ, 1992, т. 33, №5-6, с. 1010.
- [5] *Bayless D., Jewmaidang J., Tanneer S., Birru R.* // Proceedings of the Combustion Institute, 2000, v. 28, p. 2499.
- [6] *Viggiano A. A., Arnold S. T., Williams S., Miller T. M.* // Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002, v. 22, №2, p. 285.

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

**А. А. МАНТАШЯН
Э. М. МАКАРЯН
А. М. АВЕТИСЯН
А. Э. ЭЛОЯН**

Поступило 6 IX 2002