

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

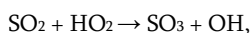
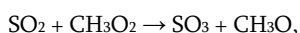
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕДЛЕННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ SO₂ ГАЗА

А. А. МАНТАШЯН, А. М. АВЕТИСЯН и Э. М. МАКАРЯН

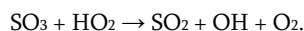
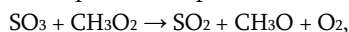
Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 13 VI 2003

Изучены кинетические особенности окисления метана в присутствии добавок сернистого газа (SO₂). Процесс изучался в статических условиях в замкнутом сосуде при температурах 455 и 513°C. Изучалась кинетика окисления смеси состава CH₄:O₂=1:2 при P=117 Торр и различных добавках SO₂ (5; 10; 20; 26,8 и 33% от исходной смеси). Установлено, что SO₂ ускоряет процесс окисления: сокращает период индукции, увеличивает глубину превращения метан-кислородной смеси. При относительно малых временах контакта (до 50 с) в продуктах превращения обнаруживается SO₃- газ, который затем исчезает, восстанавливаясь вновь до SO₂. На основе полученных экспериментальных данных сделан вывод, что SO₂ может окисляться перекисными радикалами по реакциям:



и затем вновь восстанавливаться в различных реакциях SO₃ с радикалами, например:

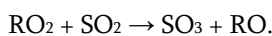


Полученные результаты указывают на необходимость постановки более подробных исследований, необходимых как с точки зрения установления оптимальных условий окисления SO₂ в SO₃, так и изучения химизма процессов горения в целом.

Рис. 5, табл. 3, библи. ссылок 13.

В наших предыдущих исследованиях [1(3)] было показано, что в среде цепной разветвленной реакции окисления углеводородов сернистый газ SO₂ может взаимодействовать с перекисными радикалами RO₂, превращаясь в SO₃.

Эти результаты выдвигают необходимость подробного исследования медленного горения метана в присутствии SO₂ газа. Такая необходимость вызвана двумя обстоятельствами. Первое – это использовать цепные реакции окисления углеводородов как источник перекисных радикалов в наиболее высоких концентрациях для окисления SO₂ в SO₃ по реакции:



Разработка такого процесса может иметь практическое применение, в частности, для утилизации SO₂ путем перевода его в легкоулавливаемый SO₃. Как известно, SO₂ содержится в отходящих производственных газах от тепловых станций и металлургических производств, и поэтому утилизация SO₂, в частности, является большой экологической проблемой.

Второе – во многих случаях углеводородное топливо и, в частности, природный газ изначально содержат в себе серу и серусодержащие соединения, которые при горении так или иначе переходят в SO₂. Исходя из этого встает вопрос о том, как может влиять SO₂ на процесс горения в целом. Этот вопрос, вероятно, имеет общее значение для химии процессов горения и также может стать предметом подробных исследований.

В данной работе поставлена цель – изучить эти вопросы на примере окисления метана (наиболее простого углеводорода). Ранее кинетика этого процесса изучалась на радикальном уровне [4÷9], и поэтому он является наиболее удобным объектом для решения поставленной задачи.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились в статическом замкнутом реакторе, что позволяло проследить за развитием процесса от начала до его завершения. Полученная таким путем кинетическая информация представляется важной как с точки зрения установления характерных особенностей динамики развития процесса, так и выявления области параметров, при которых осуществление окисления SO₂ в SO₃ может оказаться наиболее эффективным.

Окисление метана изучалось при температурах 455 и 513°C для смеси состава CH₄:O₂=1:2 при P_{исх} =117 Topp. При этих параметрах процесс ранее изучался на радикальном уровне с вымораживанием свободных радикалов и получением экспериментальных данных по их кинетическому поведению [7(9)]. На основе этих данных проводился кинетический анализ нового механизма окисления парафиновых углеводородов методом математического моделирования [10,11] на примере окисления метана – простейшего углеводорода. Модель реакции включала 43 элементарные стадии, отражающие принципиальные особенности нового механизма и включающие наряду с основными элементарными стадиями и другие сопутствующие элементарные реакции, которые обеспечивают наиболее полное протекание

процесса. Анализ показал адекватность предложенного механизма экспериментальным данным. Все эти обстоятельства позволяют обеспечить наибольшую обоснованность интерпретации полученных в данном исследовании результатов.

Вначале проводились опыты с чистой смесью, не содержащей добавки SO_2 . Процесс с добавками и без добавок SO_2 изучался с получением наиболее полной информации по всем кинетическим показателям.

Методика эксперимента

Опыты проводились на вакуумной установке. Реагирующая смесь готовилась и хранилась в стеклянных емкостях, откуда она подавалась в реактор, который тщательно откачивался перед каждым опытом. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд объемом $V=1060 \text{ см}^3$ ($d=7,4 \text{ см}$, $l=26 \text{ см}$), помещенный в терморегулируемую электрическую печь. Внутренние стенки реактора предварительно были промыты водным раствором плавиковой кислоты. Перед началом систематических опытов реактор тренировался проведением многократных последовательных холостых опытов до получения воспроизводимых данных по изменению давления реагирующей смеси по ходу его превращения.

Для хроматографического анализа исходных реагентов и продуктов превращения (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , CH_3OH , SO_2 , а также H_2O) отбирались пробы реагирующей газовой смеси непосредственно из реактора с помощью медицинских шприцов по ходу процесса и вводились в хроматограф. Для отбора проб на анализ других продуктов, таких, как формальдегид, гидроперекись метила и перекись водорода, установка была снабжена специальными ловушками, присоединенными к реактору. В ловушки, погруженные в жидкий азот, перепускалась и вымораживалась вся реагирующая смесь из реактора. После полного вымораживания ловушка тщательно откачивалась, затем содержимое растворялось в воде, и полученные таким образом растворы анализировались на содержание указанных продуктов. Для получения кинетических данных опыты прерывались при различных временах контактирования на различных стадиях развития процесса. Газовые пробы для хроматографического анализа отбирались при тех же временах контакта, при которых прерывался процесс окисления для анализа формальдегида и перекисей.

Анализ метана, окиси углерода и водорода проводились на газовом хроматографе с комбинированным детектором, позволяющим анализировать как горючие компоненты по тепловому эффекту их сгорания, так и негорючие газы по эффекту теплопроводности. Скорость газа-носителя: аргон – 90 мл/мин , воздух – 60 мл/мин . Колонка (длина $2,5 \text{ м}$, $d=3,5 \text{ мм}$) была заполнена активированным углем АГ-3. Анализ метилового спирта проводился на газовом хроматографе “ЛХМ-72” с использованием ионизационно-пламенного

детектора (ДИП), при соотношении воздух:водород=10:1. Газ-носитель – гелий, который подавался со скоростью 60 мл/мин. Параметры колонки: адсорбент – “Порапак-Q”, длина 2,5 м, внутренний диаметр 3 мм, температура 120°C.

Анализы SO₂, CO₂ и H₂O проводились параллельно с анализом метилового спирта при тех же условиях, но с применением катарометра вместо ДИП. Ток накала нити катарометра 150 мА, температура термостата катарометра 130°C.

Анализ формальдегида и перекиси водорода проводили фотоколориметрическим методом на фотоколориметре “ФЭК-2”.

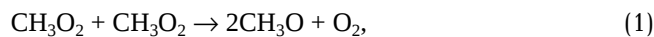
Для анализа перекиси водорода к 1 мл анализируемого раствора добавляли 5 мл реактива титана и 20 мл дистиллированной воды. Холостая проба готовилась аналогично, но вместо анализируемого раствора брали дистиллированную воду. Пробы заливались в кюветы и определялись оптические плотности по отношению к растворам сравнения. Для анализа формальдегида использовался желтый фильтр – $\lambda=590$ нм, а для анализа перекиси водорода – синий фильтр – $\lambda=490$ нм. Используя градуировочную кривую по величине оптической плотности, определяли количество анализируемого вещества.

Органические перекиси определяли йодометрическим методом титрования. Для этого после вымораживания пробы и растворения его в дистиллированной воде до 25 мл брали 10 мл пробы, добавляли еще 10 мл 1N раствора йодида калия и 10 мл 1 M раствора серной кислоты и затем титровали 0,1N раствором тиосульфата натрия.

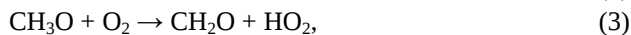
Наличие серного ангидрида (SO₃) определялось с использованием реактива на SO₄²⁻ ионы (раствор BaCl₂). Использовались подходы и рекомендации, данные в [12]. Вымороженную из реактора пробу растворяли в 10 мл 80% изопропилового спирта, что обеспечивало ингибирование возможного окисления присутствующего в пробе SO₂ в SO₃. К раствору добавляли 1,5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,1 мл 2N раствора хлорида бария (BaCl₂). Помутнение раствора свидетельствовало о наличии SO₄²⁻ иона.

Результаты и их обсуждения

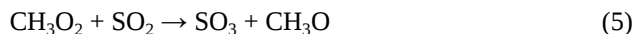
Согласно механизму окисления метана [4,5,10,11], возникающие в этом процессе метилперекисные радикалы CH₃O₂ вступают в нелинейные реакции взаимодействия между собой:



приводя к образованию более активных алкоксильных радикалов CH₃O. Образование основных промежуточных продуктов реакции и последующий этап развития цепей обеспечивается в результате реакций алкоксильных радикалов:



Согласно этим представлениям о механизме окисления метана и в соответствии с предположением, лежащим в основе данного исследования, SO_2 , взаимодействуя с CH_3O_2 , будут способствовать образованию активных CH_3O радикалов по реакции:



уже в начале процесса (в период индукции), когда концентрация пероксидных радикалов еще низка. В этих условиях скорость реакции (1) – $V_1 = K_1(\text{CH}_3\text{O}_2)^2$ может уступать скорости реакции (5) – $V_5 = K_5(\text{CH}_3\text{O}_2)(\text{SO}_2)$, поэтому добавки SO_2 в реагирующую смесь могут сокращать период индукции и ускорять развитие процесса. Концентрации SO_2 , которые могут оказать такое воздействие, естественно, определяются соотношением констант скоростей реакций (1) и (5).

Как показывают экспериментальные данные, добавки SO_2 уже с 5%, как при 455, так и 513°С сокращают период индукции и в дальнейшем ускоряют процесс. Как следствие, при этом сокращается время протекания процесса в целом и увеличивается глубина превращения метана.

На рис. 1 приводятся экспериментальные данные по кинетике расхода метана при различных добавках SO_2 в исходную смесь при температуре 513°С. Из этих результатов видно, что добавки SO_2 , действительно, сокращают период индукции превращения метана, ускоряют процесс, увеличивая глубину превращения. В результате с добавками SO_2 сокращается время превращения половины исходного метана. На рис. 1 на кинетических кривых обозначены также времена достижения расхода 50% метана для различных добавок SO_2 .

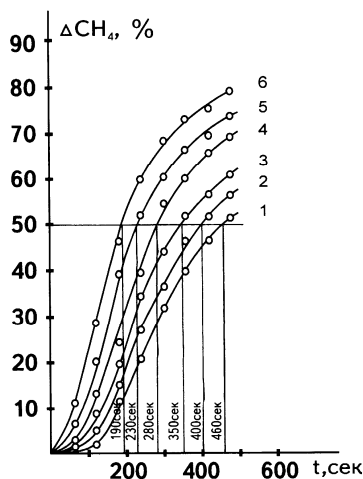


Рис. 1. Кинетика расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$, при $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $T=513^\circ\text{C}$, (1)-без добавок SO_2 , с добавками SO_2 к исходной смеси (2) – 5, (3) – 10, (4) – 20, (5) – 26,8 и (6) – 33%. На оси абсцисс отмечены времена достижения расхода 50% метана при различных добавках SO_2 .

Для сравнения на рис. 2 и 3 приводится кинетика процесса по расходу метана и накоплению продуктов окисления при 513°С для реагирующей смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ без добавок (рис. 2) и с 20% добавкой SO_2 (рис. 3). Эти данные иллюстрируют полную кинетическую картину процесса от начала до его завершения с добавками и без добавок SO_2 .

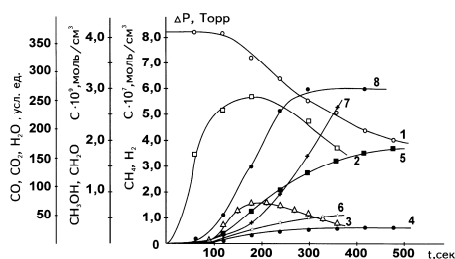


Рис. 2. Кинетика реакции окисления метана при $T=513^\circ\text{C}$, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$. (1)– CH_4 , (2)– CH_2O , (3)– CH_3OH , (4)– H_2 , (5)– CO , (6)– H_2O , (7) – CO_2 , (8) – ΔP .

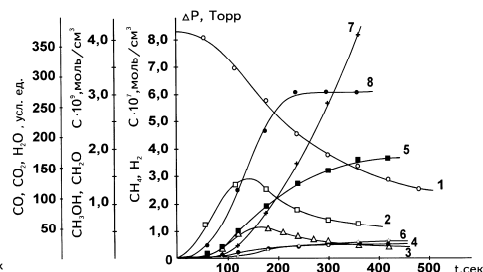


Рис. 3. Кинетика реакции окисления метана при $T=513^\circ\text{C}$, $P_{\text{исх}}=117 \text{ Торр}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$, с добавкой 20% SO_2 . (1)– CH_4 , (2)– CH_2O , (3)– CH_3OH , (4) – H_2 , (5)– CO , (6)– H_2O , (7)– CO_2 , (8) – ΔP .

Ускоряющее действие добавок видно и по кинетике накопления продуктов реакции. На рис. 4 и 5 приводятся результаты более подробного изучения влияния различных добавок SO_2 на выход таких конечных продуктов окисления, как CO и CO_2 . Здесь даны зависимости выхода этих продуктов от количества добавленного SO_2 на различных стадиях развития процесса. Эти, своего рода, изохоры показывают, что на различных стадиях развития процесса выходы CO и CO_2 тем выше, чем выше процент добавленного SO_2 . Вместе с тем (рис. 2,3), с увеличением добавок SO_2 уменьшаются выходы формальдегида и метилового спирта. Однако следует отметить, что в примененной нами методике анализа наличие SO_2 в смеси конденсированных из реактора продуктах может привести к определенным погрешностям в определении формальдегида. Более надежными являются данные по выходу метилового спирта, т. к. проба на хроматографический анализ бралась непосредственно из реактора, в то время как альдегид вымораживается из реактора вместе со всеми продуктами, сернистым газом и серным ангидридом. Последние могли повлиять на корректность фотоколориметрического анализа формальдегида. Исходя из этих соображений в табл. 1 представлены максимальные выходы только метанола и времена их достижения при различных добавках SO_2 в исходную реагирующую метан-кислородную смесь. Как видим, с увеличением количества добавленного SO_2 максимальный выход метанола уменьшается. Вместе с тем при увеличении добавок SO_2 сокращается время достижения максимального выхода метанола.

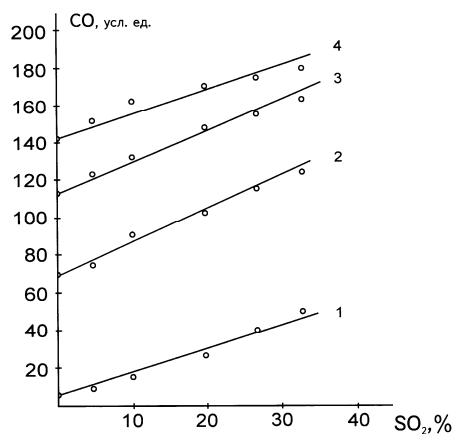


Рис. 4. Выход CO в зависимости от количества добавленного SO₂ к исходной смеси CH₄:O₂=1:2, при P_{исх}=117 Торр, T=513°C, на различных стадиях (временах) развития процесса. (1) - 100, (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400 с.

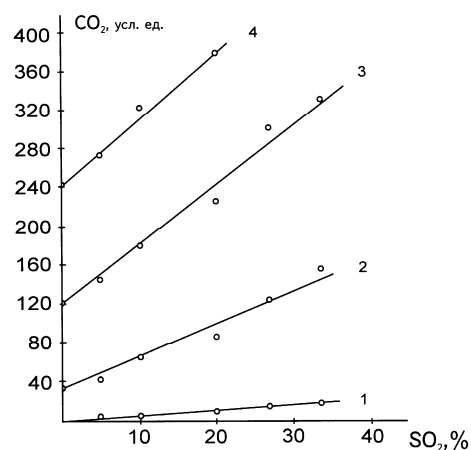


Рис. 5. Выход CO₂ в зависимости от количества добавленного SO₂ к исходной смеси CH₄:O₂=1:2, при P_{исх}=117 Торр, T=513°C, на различных стадиях (временах) развития процесса. (1) - 100, (2) - 200, (3) - 300, (4) - 400 с.

Кинетические зависимости, наблюдаемые при 513°C, характерны также для 455°C, с той лишь разницей, что при этой температуре процесс более растянут во времени, и скорости превращения более низкие, чем при 513°C.

Таблица 1

Зависимость кинетических параметров накопления метилового спирта от добавок SO₂

SO ₂ , [%]	0	5	10	20	26,8	33
[CH ₃ OH] _{max} ·10 ⁻⁹ , моль/см ³	0,830	0,785	0,745	0,585	0,560	0,505
Время достижения [CH ₃ OH] _{max} , с	200	190	170	155	130	120

В табл. 2 и 3 приводятся данные по изменению скорости расхода метана во времени (на различных стадиях развития процесса) в смесях без добавок и с

20% добавкой SO₂ для 455 (табл. 2) и 513°C (табл. 3). Как видно, скорости процесса, как и следовало ожидать, проходят через максимум по ходу развития процесса. При этом скорости процесса с добавками SO₂ при 455 и 513°C существенно выше, чем для смеси без добавок, и максимальные скорости достигаются раньше.

Таблица 2

Изменение скорости расхода метана во времени при 455°C

$\tau, \text{мин}$ SO ₂ , %	3	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
0	0	0	0	0	0,5	1,0	1,25	1,25	1,25	1,0	1,0
20	0	1,25	1,75	1,75	2,25	2,25	1,75	1,0	1,0	0,5	0

Таблица 3

Изменение скорости расхода метана во времени при 513°C

$\tau, \text{мин}$ SO ₂ , %	1	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0	0	0	2,5	5,5	6,0	5,0	5,0	5,0	2,5	1,0	1,0
20	0	9,0	12	9,5	7,0	5,0	3,5	2,0	1,5	1,5	0	0

По максимальным скоростям расхода метана для этих двух температур проведены сравнительные оценки эффективных энергий активации процесса для смесей с добавками и без добавок SO₂. Интересно, что и в том, и в другом случае для эффективной энергии активации получено одно и то же значение: $E_{\text{эф}} = 30 \pm 3 \text{ ккал}$. Данный результат может означать, что добавки SO₂, т. е. его участие в развитии процесса не сказывается на определяющих стадиях процесса, требующих высокую энергию активации (стадия начального иницирования цепей с участием исходного реагента или стадия разветвления цепей).

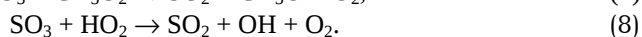
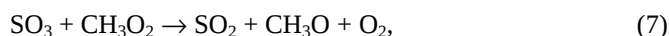
Удивительным и особо интересным фактом является то, что несмотря на существенное воздействие сернистого газа (SO₂) на кинетику процесса, концентрация его на протяжении всего процесса остается практически неизменной, равной начальной концентрации. Такая картина наблюдается во всех опытах с различными добавками SO₂. Таким образом, SO₂ оказывает существенное воздействие на динамику процесса, но при этом сам не расходуется. Этот удивительный факт, естественно, требует более подробного изучения процесса окисления метана с добавками SO₂ газа, применяя также методы математического моделирования.

Однако в связи с отмеченными выше фактами необходимо обратить внимание на следующие особенности методологического плана. В данном исследовании анализ на наличие SO_3 в реагирующей смеси мы проводили, прерывая процесс на различных стадиях его развития (при различных временах). Анализ с применением хлорида бария показал, что SO_3 обнаруживается при малых временах контактирования (экспозиции), на начальных стадиях развития процесса (до 50÷60 с). Складывается впечатление, что SO_3 образуется и расходуется в узком интервале времен, и его максимальная концентрация при этом не очень высока. Обнаруженные нами концентрации находятся на уровне чувствительности примененного нами метода анализа и не превышают значения $1,5 \times 10^{15}$ *част/см³*. При этом ни SO_2 , ни SO_3 не расходуются с образованием серосодержащих органических соединений, т. к. Концентрация добавленного SO_2 в исходную смесь остается практически неизменной до конца процесса.

Наблюдаемые факты и закономерности приводят к выводу, что SO_2 действительно реагирует с перекисными радикалами CH_3O_2 по реакции (5), где продуктами реакции являются SO_3 и более активные радикалы CH_3O , активизируя развитие цепей и тем самым ускоряя окислительный процесс в целом. Аналогичным образом SO_2 , очевидно, может взаимодействовать также с радикалами HO_2 по реакции:



которая окажет такое же ускоряющее воздействие на общий процесс превращения метан-кислородной смеси, что и реакция (5). Вероятность реального протекания этой реакции в изучаемом нами процессе обосновывается тем, что, как было установлено ранее [13], в реакции окисления метана действительно наряду с радикалами CH_3O_2 обнаруживаются радикалы HO_2 . Вместе с тем, нам представляется, что образовавшийся в результате реакций (5) и (6) серный ангидрид (SO_3), очевидно, будучи соединением не менее активным, чем SO_2 , вероятно, может вступать в элементарные реакции с теми же радикалами с потерей атома кислорода:



Эти реакции также будут способствовать активизации развития цепей, т. к. и в этом случае менее активные радикалы CH_3O_2 и HO_2 будут переходить в более активные радикалы CH_3O и OH , соответственно. В результате образовавшийся SO_3 -газ одновременно с образованием будет расходоваться, и кинетика его накопления может проходить через максимум, следуя кинетическим закономерностям накопления радикалов CH_3O_2 и HO_2 .

Нам представляется, что газофазные реакции с участием SO_3 частиц, так же, как и частиц SO_2 , нуждаются в подробном количественном изучении, что

будет представлять определенный интерес для теории и практики химических превращений в газовой фазе.

По поводу представлений, развиваемых в данной работе, а также в [1,3] о влиянии реакций взаимодействия SO_2 с пероксидными радикалами (реакции 5 и 6) на процесс превращения метан-кислородных смесей, проводился оценочный анализ кинетики процесса методом математического моделирования с добавлением реакций (5) и (6) к ранее изученной схеме окисления метана [10,11], включающей 43 элементарные реакции. Следует однако отметить, что в силу отсутствия надежных данных для констант скорости реакции SO_2 с радикалами CH_3O_2 и HO_2 такой анализ носит сугубо качественный характер. В расчетах использовались приводимые в литературе оценочные значения для $K_5 = K_6 \leq 10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$. Константы скоростей 43 элементарных реакций, характеризующих окисление метана, приводятся в [10,11], в которой и анализировалась эта схема и проверялась ее адекватность экспериментальным данным, которые были получены в условиях, соответствующих условиям нашего эксперимента (Р, Т, $\text{CH}_4:\text{O}_2$). Расчеты показывают, что добавки SO_2 действительно сокращают период индукции, ускоряют процесс, увеличивают глубину превращения. Наблюдаются все те эффекты, которые фиксируются в эксперименте и были отмечены выше. При этом добавление к схеме окисления реакций (7) и (8) взаимодействия SO_3 с радикалами при определенных соотношениях констант скоростей для элементарных реакций (5) и (6) и предположенных значениях констант скоростей реакций (7) и (8) позволяет получить кинетическую кривую накопления SO_3 , проходящую через максимум. Естественно, численное моделирование процесса окисления метана с добавками SO_2 должно быть предметом специального подробного исследования с использованием надежных значений констант скоростей для возможных элементарных реакций с участием SO_2 и SO_3 .

Полученные в настоящей работе результаты, вскрытые новые факты и сделанные на их основе вероятные выводы, со всей очевидностью выдвигают необходимость постановки целенаправленных подробных и углубленных исследований. В частности, для установления оптимальных условий осуществления процесса окисления метана (природного газа) с целью превращения SO_2 в SO_3 необходима постановка исследований в струевых условиях. В этих условиях возможно проведение процесса при малых временах контакта, что позволит фиксировать условия, при которых концентрация SO_3 достигает своих максимальных значений.

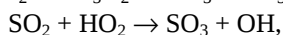
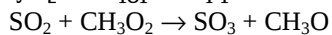
Авторы выражают благодарность доктору хим. наук С. Д. Арсентьеву за ценные обсуждения и консультации и А. Э. Элоян за участие в экспериментах.

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

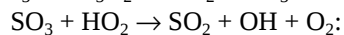
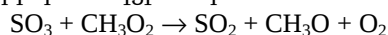
ՄԵԹԱՆԻ ԴԱՆԴԱՂ ԱՅՐՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ SO_2 ԳԱԶԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ծծմբային գազի՝ SO_2 , հավելումների առկայությամբ մեթանի օքսիդացման կինետիկական առանձնահատկությունները: Պրոցեսը ուսումնասիրվել է ստատիկ պայմաններում, փակ անոթում, երկու ջերմաստիճաններում՝ $T=455$ և 513°C : Ուսումնասիրվել է $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ բաղադրությամբ խառնուրդի օքսիդացման կինետիկան $P=117$ Տորր ճնշման և SO_2 -ի տարբեր հավելումների (ելային խառնուրդից 5, 10, 20, 26.8, 33%) դեպքում: Հաստատված է, որ SO_2 -ը արագացնում է օքսիդացման պրոցեսը՝ կրճատում է ինդուկցիոն տիրույթը, մեծացնում է մեթան-թթվածին խառնուրդի փոխարկման խորությունը: Համեմատաբար փոքր կոնտակտի տևողությունների դեպքում (մինչև 50վրկ.) փոխարկման արգասիքներում հայտնաբերվում է SO_3 գազ, որը հետագայում անհետանում է՝ վերականգնվելով մինչև SO_2 : Ստացված փորձական տվյալների հիման վրա կատարվել է եղրակացություն, որ SO_2 -ը կարող է օքսիդացվել պերօքսիդային ռադիկալներով ըստ հետևյալ ռեակցիաների՝



և այնուհետև կրկին վերականգնվել ռադիկալների հետ SO_3 -ի փոխազդեցության տարբեր ռեակցիաներում՝



Ստացված արդյունքները ավելի մանրակրկիտ հետազոտությունների առաջադրման անհրաժեշտություն են առաջացնում, ինչպես SO_2 -ից SO_3 օքսիդացման օպտիմալ պայմանների բացահայտման, այնպես էլ այրման պրոցեսների քիմիզմի ուսումնասիրման տեսանկյունից:

KINETIC PECULIARITIES OF METHANE SLOW COMBUSTION IN PRESENCE OF SO_2 -GAS

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

The utilization problem of sulphurous gas – SO_2 , thrown out to atmosphere from heat-power stations and metallurgical plants remains to be actual and very important ecologically. As it is known, sulphurous gas forms during combustion of different kinds of fuel, containing the sulphur compounds. In this regard is important not only catching and utilization of SO_2 , but also the problem of influence of SO_2 on the process of combustion, as a whole.

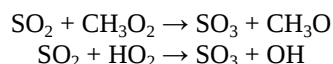
In present work the kinetic features of oxidation of methane in presence of sulphurous gas (SO_2) additions are studied. The process was studied in closed vessel in static conditions at two temperatures: $T=455^\circ\text{C}$ and 513°C . The kinetics of methane oxidation for mixture $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$ was studied under $P=117$ torr for different additions of SO_2 -gas (5; 10; 20; 26.8; 33% from initial mixture).

It was observed, that SO_2 additions accelerate the process of oxidation: reducing of the induction period, increasing of the depth of methane conversion and reducing of consumption time (half of the initial quantity of methane). SO_2 additions shift also the

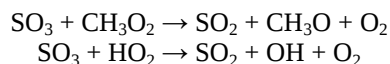
time of achievement of the methyl alcohol maximal concentration to the beginning of the process. It's an interesting fact that with increasing of the SO₂ additions the maximal concentration of methyl alcohol is reduced. Accelerating action of the SO₂ additions one can also see from kinetics of the other products accumulation (i.e. CO and CO₂). The data of the formaldehyde accumulation kinetics aren't result in this research, because it was found out, that during the analysis of this product could be done objective mistakes and analysis could be wrong.

Surprising and more interesting fact is that in spite of essential infliction of sulphurous gas (SO₂) on the process kinetics, its concentration during all process remains practically unchanged, equal to initial concentration. Thus, SO₂ having essential infliction on the process dynamics, isn't consumed itself. Such regularity is observed in all experiments with different additions of SO₂. At the relatively short resident time (less than 50 sec) SO₃ is detected. But at the high resident time it disappears, reducing again to SO₂.

On the basis of obtained experimental data the conclusion was done, that SO₂ can be oxidized by peroxy radicals in following reactions



and then again be reduced in reactions of SO₃ with different radicals, for example:



The obtained data point on the necessity to carry out more detailed researches, to determine of the optimal conditions of oxidation of SO₂ to SO₃ and study the combustion chemistry as a whole.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц., Сиракян М.А., Гюльзаян А.А. А.с. 1281510 (1986).
- [2] Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А. // Химическая физика, 2002, т. 21, №11, с. 33.
- [3] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 130.
- [4] Манташян А.А. // Химическая физика, 1996, т. 15, №4, с. 75.
- [5] Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Reports, 1996, v. 15, №4, p. 545.
- [6] Mantashyan A.A. // Proceedings of 25-th International Symposium on Combustion, Pittsburgh, Pennsylvania, 1994, p. 927.
- [7] Ниязян О.М., Хачатрян Л.А., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №2, с. 114.
- [8] Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д. // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №3, с. 580.
- [9] Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsent'ev S.D. // Combust. Flame, 1981, v.43, p. 221.
- [10] Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A. // Chem. Phys. Reports, 2000, v. 19, №2, p. 419.
- [11] Манташян А.А., Саркисян Л.А. // Химическая физика, 2000, т. 19, №2, с. 115.
- [12] Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М., Химия, 1965, с. 797.
- [13] Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Манташян А.А. // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №4, с. 267.