

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, № 1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.124.7:518.5

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА С ДОБАВКАМИ SO₂
В СТРУЕВЫХ УСЛОВИЯХ

А. М. АВETИСЯН и А. А. МАНТАШЯН

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

Поступило 10 II 2005

Изучена кинетика процесса окисления метана в струевых условиях при атмосферном давлении с различными добавками двуокиси серы. Процесс изучался в интервале температур 425÷500° С для реагирующих метан-кислородных смесей составов CH₄:O₂=1:1 и CH₄:O₂=1:1,5. Установлено, что добавки SO₂ ускоряют цепную реакцию окисления метана, увеличивают глубину превращения исходных реагентов, интенсифицируют процессы образования продуктов реакции. Показано, что при этом SO₂, активизируя развитие цепной реакции, сам окисляется до SO₃ и вновь восстанавливается в SO₂. Кинетическая кривая накопления SO₃ проходит через максимум, что объяснено в рамках предположений об одновременном протекании двух конкурирующих реакций SO₂ и SO₃ с перекисными радикалами:

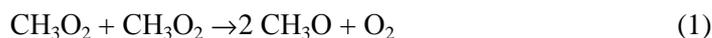


Установлено, что с уменьшением количества добавляемого в реагирующую смесь SO₂ доля образовавшегося SO₃, т.е. соотношение (SO₃)/(SO₂). Рис. 7, табл. 1, би.

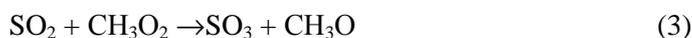
Рис. 7, табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Ранее было изучено влияние двуоксида серы SO₂ на окисление метана в статических условиях [1,2]. Был установлен ускоряющий эффект добавок SO₂ на окисление метана и зафиксирован факт образования SO₃ на начальных стадиях процесса. При этом заметного изменения концентрации SO₂ в реагирующей системе по ходу процесса от начала до конца не наблюдалось. Эти результаты были интерпретированы следующим образом. Алкилперекисные радикалы CH₃O₂ и радикалы HO₂, накапливающиеся в наибольших концентрациях при

окислении метана, будучи малоактивными и переходящими в более активные радикалы CH_3O и OH в результате квадратичных реакций:



в присутствии SO_2 могут реагировать с SO_2 по реакциям:



также способствуя образованию более активных центров. В результате окислительный процесс будет активизироваться уже на начальных стадиях, когда концентрации перекисных радикалов еще низкие, и реакции (1) и (2) малоэффективны, а т.к. концентрации добавленного SO_2 значительно превышают концентрации радикалов (на много порядков), вклад реакций (3) и (4) в развитие процесса должен быть значительным. Тот факт, что SO_3 не накапливается как продукт окисления в конце процесса и обнаруживается лишь на начальных его стадиях, а концентрация SO_2 на протяжении всего процесса остается практически неизменной, был интерпретирован как результат дальнейшего превращения SO_3 по реакциям:



Действительно, можно предполагать, что SO_3 -газ должен быть не менее активным, чем SO_2 , поэтому реакции (5), (6) столь же вероятны, что и реакции (3), (4). В результате SO_2 , оказывая ускоряющее воздействие на окислительный процесс в целом, сам практически не будет расходоваться, одновременно окисляясь (реакции (3) и (4)) и восстанавливаясь (реакции (5) и (6)).

Следует отметить, что газофазные элементарные реакции с участием SO_2 и SO_3 мало изучены и в литературе прямых экспериментальных данных об их протекании нет. Между тем, серосодержащие соединения, а в конечном счете SO_2 , могут играть определенную роль при горении топлив с такими примесями. Исследования этих процессов представляются важными как с точки зрения химии горения, так и создания процессов утилизации SO_2 из отходящих промышленных газовых отходов путем окисления его в легкоулавливаемый SO_3 - газ.

В связи с отмеченными выше обстоятельствами в данной работе поставлена цель изучить окисление метана в присутствии добавок SO_2 в струевых условиях при малых временах контакта (на начальных стадиях процесса), что позволит, накапливая SO_3 , изучить кинетические особенности превращения SO_2 в SO_3 .

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в струевых условиях. Компоненты газовой реагирующей смеси брались непосредственно из стандартных металлических газовых баллонов, которые были снабжены газовыми редукторами и игольчатыми вентилями для обеспечения регулирования необходимого соотношения компонентов. Составы и расход компонентов реакционной смеси контролировались с помощью реометров. Для обеспечения однородности реакционной смеси газы предварительно поступали в два последовательно соединенных смесителя (цилиндрический и шаровой), помещенных до реактора. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд объемом $V = 400 \text{ см}^3$ ($d = 5 \text{ см}$, $l = 19 \text{ см}$), обогреваемый терморегулируемой электрической печью.

Опыты проводились в диапазоне температур $425 \div 500^\circ \text{C}$ для двух газовых смесей: $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1,5$ с различными добавками SO_2 ($0,125 \div 15\%$ от исходной метан-кислородной смеси). Пробы для газофазного анализа отбирались непосредственно на входе и выходе реактора. CH_4 , O_2 , N_2 , CO , H_2 , CH_3OH и SO_2 анализировались хроматографически. С целью коррекции результатов хроматографического анализа газовых компонентов в реагирующую смесь добавлялся инертный газ – азот. Отношение значений пиков азота на хроматограммах на выходе из реактора и на входе являлось поправочным коэффициентом, учитывающим изменения мольного соотношения газов в результате реакции.

CH_4 , CO и H_2 анализировались на газовом хроматографе с комбинированным детектором, позволяющим анализировать как горючие компоненты (по тепловому эффекту их сгорания), так и негорючие газы (по эффекту теплопроводности). Колонка была заполнена активированным углем АГ-3. Газом-носителем служил аргон ($Q = 90 \text{ мл/мин}$) и воздух ($Q = 60 \text{ мл/мин}$).

Анализ метанола проводился на хроматографе “ЛХМ-72” с использованием ионизационно-пламенного детектора (ДИП). Газом-носителем служил азот ($Q = 60 \text{ мл/мин}$). Параметры колонки: адсорбент – “Порапак-Q”, длина 2,5 м, внутренний диаметр 3 мм, температура 120°C .

Хроматографический анализ O_2 , N_2 проводился также на газовом хроматографе “ЛХМ-72”, но в качестве детектора использовался катарометр (ток накала нити 150 мА). Параметры колонки: адсорбент – “Молекулярное сито”, длина 2 м, внутренний диаметр 3 мм, $T = 25^\circ \text{C}$. Газом-носителем служил гелий ($Q = 60 \text{ мл/мин}$).

Сернистый газ SO_2 анализировали на хроматографе “ЛХМ-8МД” с катарометром в качестве детектора (ток накала нити 150 мА). Парамет-

ры колонки: адсорбент – “Reoplex-400”, длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм. Газом-носителем служил гелий ($Q = 25 \text{ мл/мин}$).

Для анализа формальдегида и перекисей установка была снабжена специальными ловушками, в которых вымораживались компоненты газовой смеси на выходе из реактора. К содержимому ловушек добавлялась вода, и полученные растворы анализировались.

Формальдегид и перекись водорода анализировались фотоколориметрическим методом на фотоколориметре “ФЭК-2”. Для анализа формальдегида использовалась хроматроповая кислота, а для анализа перекиси водорода – реактив титана.

С целью проведения анализа SO_3 выход реактора соединялся с дефлегматором со сборником, заполненным 90% раствором изопропилового спирта, где собирался конденсат. Улавливание SO_3 имело место в барбатерах с 80% водным раствором изопропилового спирта с целью ингибирования окисления SO_2 , улавливаемого вместе с SO_3 . Растворы из сборника дефлегматора и барбатов смешивались, затем бралась проба для анализа SO_3 .

Серный ангидрид SO_3 анализировали с использованием реактива на SO_4^{2-} ионы (солянокислый раствор BaCl_2) нефелометрическим методом.

Результаты и их обсуждения

Окисление метана на проточной установке изучалось как с добавками SO_2 , так и без добавок при атмосферном давлении реагирующей смеси. Наиболее подробно процесс изучался при 500°C и соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$. Как и в статических условиях осуществления процесса [1,2], добавки SO_2 в струевых условиях ускоряют процесс, увеличивая глубину превращения уже на начальных стадиях при малых временах контакта (малых временах прохождения реагирующей газовой смеси через реактор). В таблице приводятся результаты, полученные при времени контакта $\tau = 20 \text{ с}$.

Таблица

**Влияние добавок SO_2 на расход CH_4 и O_2 при времени контакта 20 с. Реагирующая смесь-
 $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$, при атмосферном давлении
($P = 650 \text{ Торр}$), $T = 500^\circ \text{C}$**

	Добавки SO_2 в % от метан-кислородной смеси						
	0	0,125	0,25	0,5	1	4	7
Расход CH_4 , (%)	4	19	22	23	26	22	23
Расход O_2 , (%)	7	37	40	42	46	47	42

Как видно из таблицы, добавки SO_2 даже в незначительных количествах (всего лишь 0,125% от метан-кислородной смеси) оказы-

вают существенное ускоряющее воздействие. Так, расход метана при малых временах контакта (20 с), т. е. на начальных стадиях развивающегося процесса, в результате добавок SO_2 увеличивается от 4 до 19, а кислорода – от 7 до 37%. При добавках даже в 1% при этом времени контакта процесс развивается настолько интенсивно, что расход кислорода достигает практически ~ 50, а метана ~ 26%. Дальнейшее увеличение SO_2 в исходной реагирующей смеси мало влияет на интенсивность процесса на конечных стадиях его протекания, очевидно, из-за существенного расхода кислорода, т.к. в данной смеси содержание кислорода вдвое меньше против стехиометрической.

Кинетика процесса по расходу реагентов и накоплению продуктов в широком диапазоне времен контактов изучалась с добавками SO_2 и без при 500°C на примере смесей $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$. Содержание добавленного SO_2 составляет 10% от метан-кислородной смеси. Экспериментальные данные приводятся на рис. 1-3.

Ускоряющее воздействие SO_2 видно при сравнении кинетических кривых как расхода исходных реагентов, так и накопления продуктов окисления для смесей с добавкой и без добавки SO_2 . Добавки SO_2 сокращают период индукции, обеспечивая 2,5-3% расхода CH_4 и O_2 уже при времени контакта 10 с, тогда как при этом времени контакта в отсутствие добавки SO_2 ни метан, ни кислород не расходуются (рис. 1). Заметный расход метана (~ 1,5%) и кислорода (~ 5%) в этом случае начинает наблюдаться только при $\tau = 15$ с. В то же время в смеси с добавкой SO_2 при $\tau = 15$ с расход CH_4 достигает ~ 20, а O_2 ~ 40÷45%. С дальнейшим увеличением времени контакта (рост глубины превращения уменьшается как в смеси с SO_2 , так и без. Очевидно, это замедление или своеобразное торможение для смесей как с добавкой SO_2 , так и без, как отмечалось выше, связано с расходом кислорода в реагирующей смеси.

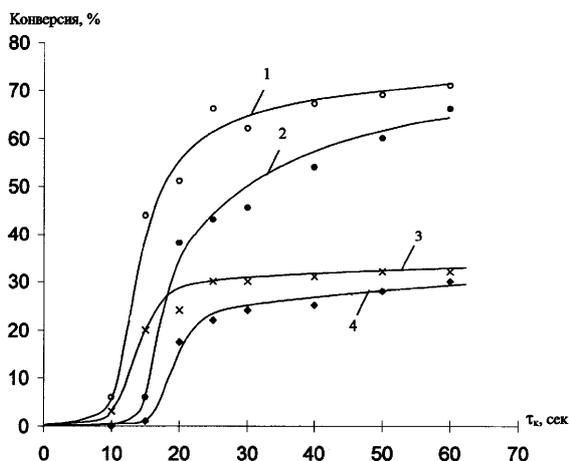


Рис. 1. Кинетика расхода кислорода (1), (2) и метана (3), (4) при 500°C для смесей, %: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$.

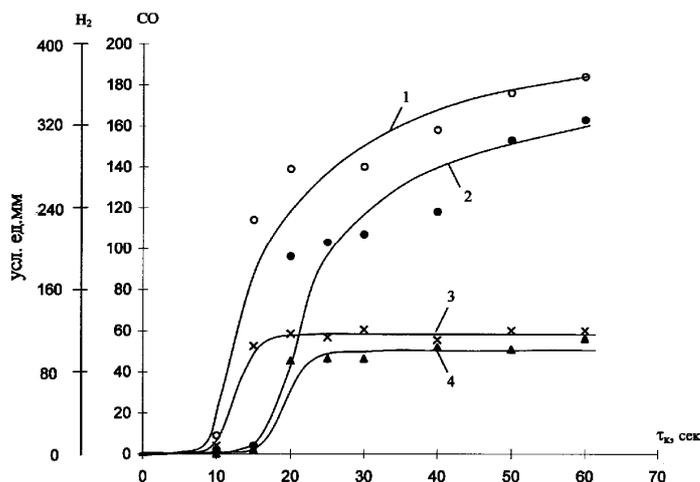


Рис. 2. Кинетика накопления монооксида углерода (1), (2) и водорода (3), (4) при $T=500^{\circ}\text{C}$ для смесей: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$.

Аналогичные кинетические зависимости наблюдаются и для накопления продуктов реакции – CO , H_2 (рис. 2). Если добавки SO_2 сокращают период индукции их образования и увеличивают выход по сравнению со смесью, не содержащей SO_2 , при одних и тех же временах контакта, то на выход метилового спирта CH_3OH оказывают отрицательное воздействие (рис. 3). Концентрация метилового спирта проходит через максимум, т.к. будучи более активным промежуточным продуктом, наряду с образованием имеет место и его дальнейшее окисление. Однако следует отметить, что с увеличением добавки SO_2 максимальная концентрация этого продукта несколько уменьшается, смещаясь в сторону малых времен контакта. На рис. 3 приведены также концентрации CH_3OH , измеренные и для других количеств SO_2 (5 и 15%). Экспериментально измеренные значения получены при постоянном времени контакта $\tau = 25$ с, при котором достигается максимальная концентрация при окислении метана без добавок SO_2 . С увеличением содержания SO_2 в реагирующей смеси концентрация CH_3OH уменьшается. Этот эффект и смещение максимумов кинетических кривых накопления CH_3OH в сторону малых времен контакта наблюдались и в работе [2] при изучении процесса в статических условиях. Нам не удалось методом фотоколориметрии проанализировать другой промежуточный продукт реакции – формальдегид, накапливаемый вместе с другими продуктами в ловушке на выходе из реактора. Наличие растворенного SO_2 в конденсате мешало такому анализу.

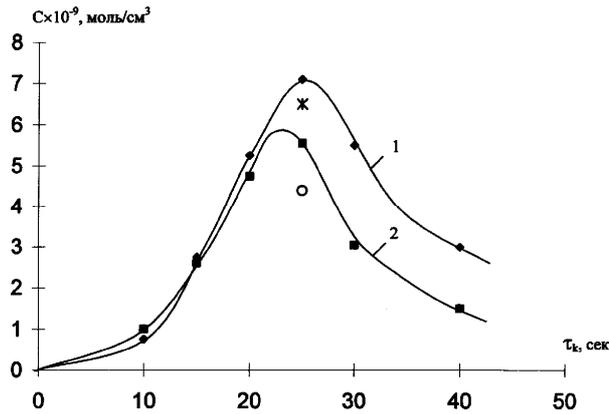


Рис. 3. Кинетика накопления метанола при 500° С для смесей: (1) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,4$; (2) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=1:1:0,2:0,2$ (*) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=1:1:0,1:0,3$; (o) - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,3:0,1$.

На рис. 4 приводится кинетика накопления SO_3 – продукта окисления SO_2 . Она получена для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$. Содержание добавленного SO_2 в этом случае также составляет 10% от метан-кислородной смеси. Кинетическая кривая SO_3 проходит через максимум, что характерно для кинетики накопления промежуточного продукта. Это обстоятельство свидетельствует о том, что, как и предполагалось в работе [2], SO_3 образуется и расходуется по ходу окисления метана. Максимальная концентрация SO_3 достигается при времени контакта 20 с и не превышает величины $\sim 10^{15}$ *част./см³*. Время достижения максимальной концентрации SO_3 согласуется с кинетическими данными по расходу исходных реагентов и накоплению продуктов реакции окисления метана, следуя кинетике окислительного процесса в целом.

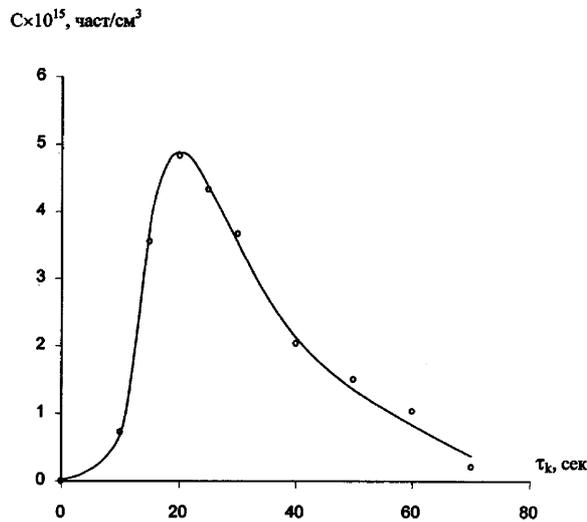


Рис. 4. Кинетика накопления SO_3 при 500° С для смеси: $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1:0,2:0,2$.

Вместе с тем, во всем изученном диапазоне времен контакта в процессе окисления заметных изменений концентрации SO_2 (в пределах ошибок измерений) не наблюдается. Этот результат, естественно, связан с тем, что концентрация SO_3 существенно ниже концентрации добавленного в реагирующую смесь SO_2 , и в данном эксперименте отношение концентрации SO_3 к концентрации исходного SO_2 составляет всего 0,7%. Эти небольшие изменения действительно находятся в пределах точности измерений концентрации SO_2 хроматографическим методом, поэтому существенные изменения концентрации не обнаруживаются, и складывается впечатление, что SO_2 не расходуется.

Прохождение кинетической кривой SO_3 через максимум, т.е. образование и расход его по ходу процесса, и ускоряющее воздействие на окислительный процесс добавленного SO_2 действительно говорят в пользу выдвинутых представлений о протекании реакций (3)-(6), в которых SO_2 окисляется и вновь восстанавливается, переводя менее активные радикалы CH_3O_2 и HO_2 в более активные CH_3O и OH , тем самым активизируя окисление метана в целом. Динамика процесса образования и восстановления SO_3 может быть представлена дифференциальным уравнением:

$$\frac{d(SO_3)}{dt} = k_3(SO_2)(CH_3O_2) + k_4(SO_2)(HO_2) - k_5(SO_3)(CH_3O_2) - k_6(SO_3)(HO_2) =$$

$$[k_3(CH_3O_2) + k_4(HO_2)](SO_2) - [k_5(CH_3O_2) + k_6(HO_2)](SO_3),$$

из которого следует также, что эта зависимость в свою очередь является функцией распределения концентраций радикалов CH_3O_2 и HO_2 в окислительном процессе по ходу его протекания. В эксперименте при каждом времени контакта в реакторе будет устанавливаться квазистационарный режим с определенными средними концентрациями радикалов.

Кинетический анализ методом математического моделирования механизма окисления метана (состоящего из 43 элементарных актов [3]), дополненного реакциями (3)-(6), показывает, что при определенных значениях констант скоростей этих элементарных реакций концентрация SO_3 действительно может проходить через максимум.

Активизирующее воздействие SO_2 на окисление метана наблюдается во всем изученном диапазоне температур $425 \div 500^\circ C$. На рис. 5 и 6 приводятся данные для смеси $CH_4:O_2:SO_2:N_2 = 1:1,5:0,25:0,5$. Добавленный SO_2 в этом случае также составлял 10% в исходной реагирующей смеси. При всех температурах опыты проводились при одном и том же постоянном, однако большом времени контакта 2 мин, т.к. при низких температурах скорость окисления метана понижается и периоды индукции увеличиваются. Как видно из рисунков, глубина расхода метана и кислорода при всех температурах в присутствии SO_2

больше, чем в отсутствие. Представленные кривые температурных зависимостей имеют одинаковый характер и создают впечатление, что добавки SO_2 в основном активизируют реакции продолжения цепи, а не разветвления. Однако эти вопросы требуют постановки специальных исследований.

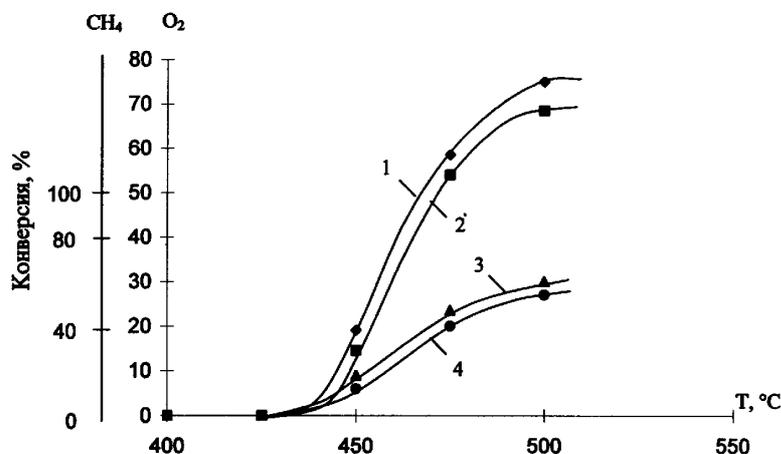


Рис. 5. Зависимость степени превращения кислорода (1), (2) и метана (3), (4) от температуры при времени контакта 2 мин для смесей: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,25:0,5$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,75$.

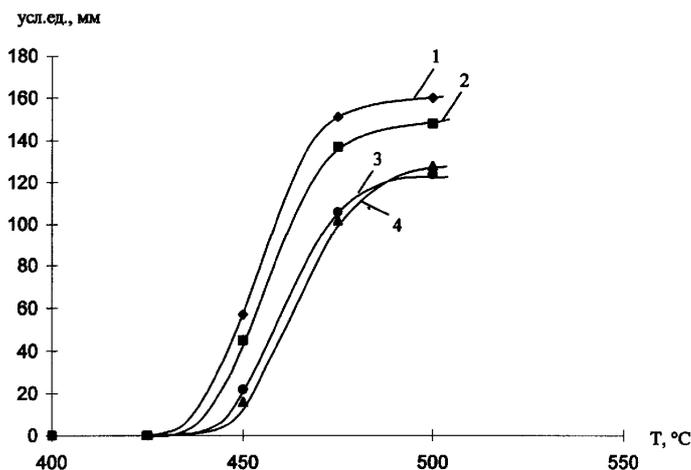


Рис. 6. Зависимость выхода монооксида углерода (1), (2) и водорода (3), (4) от температуры при времени контакта 2 мин для смесей: (1) и (3) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,25:0,5$; (2) и (4) – $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1,5:0,75$.

Эксперименты с различными добавками SO_2 в реагирующую смесь показывают, что, несмотря на возрастание активизирующего воздействия, с увеличением концентрации добавленного SO_2 максимальная концентрация образовавшегося SO_3 меняется незначительно. Однако вследствие этого с уменьшением концентрации SO_2 в исходной смеси увеличивается процент превращенного SO_2 в SO_3 . На рис. 7 пред-

ставлены данные, полученные при добавлении в исходную смесь $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$ различных количеств SO_2 . Опыты проводились при 500°C и постоянном времени контакта 20 с.

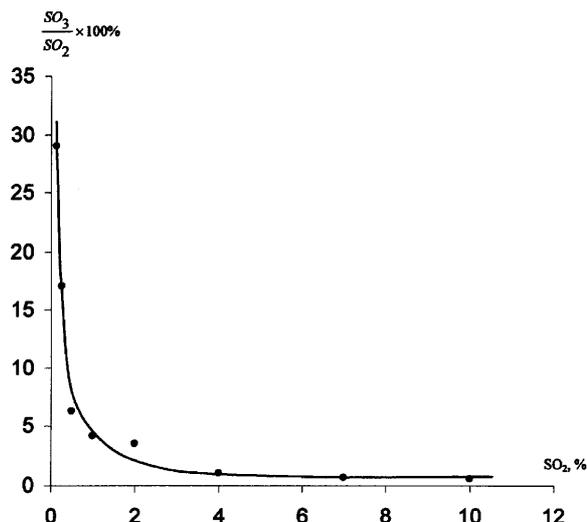


Рис. 7. Зависимость соотношения $[\text{SO}_3]/[\text{SO}_2]_0$ в процентах от начальной концентрации SO_2 при 500°C и времени контакта 20 с для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1$.

Как видно, с понижением содержания SO_2 в исходной смеси процент превращенного SO_2 в SO_3 возрастает нелинейно: от 0,7 при содержании SO_2 10% в исходной смеси до 29 при содержании SO_2 0,125%. Полученная зависимость описывается эмпирическим уравнением

$$Y = 4,1 \cdot X^{-1,04},$$

где Y – $(\text{SO}_3/\text{SO}_2)$, %, а X – содержание SO_2 в реагирующей смеси, %.

Эти результаты показывают, что на практике при утилизации SO_2 из отходящих производственных газов данным путем процент превращенного SO_2 в SO_3 будет тем больше, чем меньше содержание сернистого газа в этих газовых выбросах.

Таким образом, полученные результаты показывают, что сернистый газ SO_2 в среде цепной реакции окисляется в SO_3 и вновь восстанавливается. В результате концентрация SO_3 проходит через максимум и не достигает больших величин. Однако оба эти процесса (окисления и восстановления оксидов серы) переводят малоактивные пероксидные радикалы CH_3O_2 и HO_2 в более активные радикалы CH_3O и OH (реакции (3)-(6)), активизируя развитие процесса. Эти результаты могут представлять интерес для понимания химии процессов горения топлив, содержащих серу или ее соединения. Очевидно, наличие SO_2 может оказать влияние на пределы и времена задержки самовоспламенения в целом, на полноту горения и химический состав продуктов сгорания.

В итоге полученные результаты вскрывают новые аспекты реакций оксидов серы и выдвигают необходимость количественного изучения элементарных реакций оксидов серы со свободными радикалами. Эти новые вопросы реакционной способности могут иметь общее значение для теории химического превращения. С практической точки зрения применение цепного процесса окисления природного газа в струевых условиях позволит окислить SO_2 в SO_3 , улавливая и утилизируя его в поглотителях в виде олеума.

Выражаем особую благодарность Э.М.Макаряню за помощь в проведении экспериментов.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ SO_2 -Ի ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ ՇԻԹԱՅԻՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի օքսիդացման պրոցեսի կինետիկան շիթային պայմաններում, մթնոլորտային ճնշման տակ ծծմբի երկօքսիդի տարբեր հավելումներով: Պրոցեսը ուսումնասիրված է $425 \div 500^\circ C$ ջ երմաստիճանային տիրույթում $CH_4:O_2=1:1$ և $CH_4:O_2=1:1,5$ բաղադրությամբ մեթան-թթվածին խառնուրդների համար: Հաստատված է, որ SO_2 -ի հավելումները արագացնում են մեթանի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան, մեծացնում են ելանյութերի փոխարկման խորությունը, ինտենսիվացնում են ռեակցիայի արգասիքների առաջացման պրոցեսները: Ցույց է տրված, որ SO_2 -ը այդ դեպքում, ակտիվացնելով շղթայի զարգացումը, ինքը օքսիդանում է մինչև SO_3 և կրկին վերականգնվում է SO_2 -ի: SO_3 -ի կուտակման կինետիկական կորը անցնում է մաքսիմումով, որը բացատրվում է պերօքսիդային ռադիկալների հետ SO_2 -ի և SO_3 -ի մրցակցող երկու ռեակցիաների միաժամանակյա ընթացքով:



Հաստատված է, որ փոխազդող խառնուրդին ավելացվող SO_2 -ի քանակի փոքրացմանը զուգընթաց առաջացող SO_3 -ի պարունակությունը՝ այսինքն $(SO_3)/(SO_2)$ հարաբերությունը, աճում է ոչ գծայնորեն:

OXIDATION OF METHANE WITH SO_2 ADDITIVES IN FLOW CONDITIONS

A. M. AVETISYAN and A. A. MANTASHYAN

The kinetics of methane oxidation in flow conditions under atmosphere pressure with different additives of SO_2 was studied. The process was carried out at $T = 425 - 500^\circ C$ for reactive methane-oxygen mixtures $CH_4:O_2 = 1:1$ and $CH_4:O_2 = 1:1,5$. It was established that SO_2 additives accelerate chain reaction of methane oxidation, increase the transformation depth of initial reagents, and intensify the processes of reaction products formation. It was shown that in this case SO_2 , activating development of chain reaction, oxidizes itself to SO_3 and again reduces to SO_2 . Kinetic curve of SO_3 accumulation passes over maximum. It is explained in the context of assumption about simultaneous occurrence of two competitive reactions of SO_2 and SO_3 with peroxy radicals:



It was also established that with decreasing of SO₂ content (adding to initial reactive mixture), yield of SO₃, i.e. SO₃/SO₂ ratio increases nonlinearly.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Элоян А.Э.* // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 130.
- [2] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, №3, с. 5.
- [3] *Mantashyan A.A., Sarkisyan L.A.* // Chem. Phys. Reports, 2000, v. 19, №2, p. 419.