

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:518.5

ОКИСЛЕНИЕ ДВУОКСИДА СЕРЫ РАДИКАЛАМИ HO_2
В СРЕДЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

А. А. МАНТАШЯН и А. Ж. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 7 II 2006

Изучено превращение диоксида серы в среде цепной реакции медленного окисления водорода над вторым пределом самовоспламенения в богатых водородом смесях ($\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=6:1:0,7:8$) при $P_{\text{исх}} = 1 \text{ атм}$, $T = 480^\circ\text{C}$, в проточных условиях. Установлено, что в этих условиях, когда цепная реакция развивается с участием радикалов HO_2 , накапливающихся в системе в наибольших концентрациях, диоксид серы окисляется в SO_3 . Эксперименты, проведенные в этих условиях, показывают, что с увеличением времени контакта кинетическая кривая накопления SO_3 проходит через максимум.

Полученные результаты объяснены конкуренцией реакций окисления SO_2 радикалами HO_2 и восстановления SO_3 в реакции с теми же радикалами, а также расходом SO_3 в квадратичных реакциях взаимодействия друг с другом:

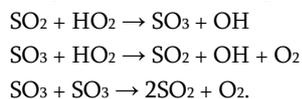


Рис. 1, Библ. ссылок 10.

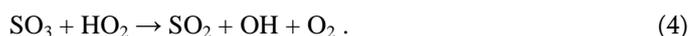
Исследования по воздействию оксидов серы на процессы горения и химическим превращениям этих оксидов в реакциях со свободными радикалами, возникающим и в цепных реакциях и в процессах высокотемпературного горения, получают все большее развитие [1-7]. Их важность определяется необходимостью установления не только влияния SO_2 на протекание цепных реакций и процессов высокотемпературного горения, но и возможности утилизации оксидов серы,

выбрасываемых в атмосферу из тепловых станций и металлургических производств. В этой связи заслуживают внимания работы [2-6], в которых изучалось влияние добавок SO₂ на процессы цепного превращения углеводородов.

Исследования по кинетике окисления метана в присутствии добавок диоксида серы показали, что SO₂ оказывает ускоряющее воздействие на процесс цепного окисления метана [5] и при этом сам окисляется в SO₃ [6]. Установленные факты свидетельствуют о том, что пероксидные радикалы CH₃O₂ и HO₂, накапливающиеся в наибольших концентрациях и играющие определяющую роль в этой цепной реакции, окисляют SO₂ в SO₃ и сами переходят в более активные радикалы CH₃O и OH:



активизируя развитие реакционных цепей. Вместе с тем, как показывают опыты, и в статических, и в проточных условиях осуществления процесса заметного расхода SO₂ при этом не наблюдается. Кинетические закономерности накопления SO₃, полученные в проточных условиях, показывают, что концентрация этого оксида проходит через максимум с увеличением времени контакта и не превышает величину ($5 \cdot 10^{15}$ *част/см³*) [6]. В этой работе сделано предположение о том, что SO₂, вероятно, окисляется и одновременно восстанавливается теми же пероксидными радикалами:



В этом случае заметных расходов SO₂ может не наблюдаться, а его ускоряющее воздействие будет сохраняться на протяжении всего процесса окисления метана.

Оценки показывают, что это возможно, например, если константы скоростей реакций k₃ и k₄ будут превышать k₁ и k₂ примерно на 2 порядка.

В настоящей работе изучалась реакция окисления SO₂ в среде цепной реакции медленного окисления водорода. В этом случае, в отличие от окисления метана, в реагирующей системе присутствуют пероксидные радикалы только одного типа – радикалы HO₂. Это обстоятельство в совокупности с данными по окислению SO₂ в среде цепной реакции окисления метана позволит выявить в отдельности роль алкилпероксидных радикалов RO₂, в частности CH₃O₂, и радикалов HO₂.

Согласно данным, полученным в статических условиях, добавки SO₂ ускоряют медленную реакцию окисления водорода [7]. Данные,

полученные для смесей $\text{H}_2:\text{O}_2=6:1$ при $T=450; 470; 500^\circ\text{C}$ и $P=270 \text{ Torr}$, показывают, что добавки SO_2 ускоряют процесс окисления, сокращая период индукции и далее ускоряя расход реагентов на всем протяжении процесса до полного выгорания кислорода.

Однако в этих условиях проследить за кинетическим поведением расхода SO_2 и образованием SO_3 трудно в силу того, что, как и в случае окисления метана, расход SO_2 незначительный и соответственно концентрации образовавшегося SO_3 низкие.

Исходя из этих обстоятельств в данном исследовании для изучения кинетики образования SO_3 опыты проводились в проточных условиях окисления водорода, что позволяло накапливать SO_3 в анализируемых количествах при различных временах контакта, охватывающих весь временной диапазон протекания цепного процесса – от начала до конца.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в проточных условиях. Компоненты газовой реагирующей смеси H_2 , O_2 , а также SO_2 и N_2 брались непосредственно из стандартных металлических газовых баллонов, которые были снабжены газовыми редукторами и игольчатыми вентилями для обеспечения регулирования необходимого соотношения компонентов. Азот добавлялся в реагирующую смесь для обеспечения атмосферного давления в реакторе. Составы и расход компонентов реакционной смеси контролировались с помощью реометров. Для обеспечения однородности реакционной смеси газы предварительно поступали в два последовательно соединенных смесителя (цилиндрического и шарового), помещенных до реактора. Реактором служил цилиндрический кварцевый сосуд объемом $V = 1120 \text{ см}^3$ ($d = 8,5 \text{ см}$ $l = 20 \text{ см}$), обогреваемый терморегулируемой электрической печью.

Опыты проводились при температуре 480°C для смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 6:1:0,7:8$ ($\text{SO}_2=10\%$) при атмосферном давлении.

Сернистый газ анализировали на хроматографе “ЛХМ-8МД” с катарометром в качестве детектора (ток накала нити 150 A). Параметры колонки: адсорбент – “Reoplex-400”, длина 3 м , внутренний диаметр 3 мм . Газом-носителем служил гелий ($Q = 25 \text{ мл/мин}$).

Для проведения анализа SO_3 выход реактора присоединялся к двум последовательным барботерам с 80% водным раствором изопропилового спирта с целью ингибирования окисления SO_2 , улавливаемого вместе с SO_3 . Растворы из барботеров смешивались и затем бралась проба для анализа. К 10 мл раствору добавляли $1,5 \text{ мл}$ концентрированной соляной кислоты и $0,2 \text{ мл}$ 2N раствора хлорида бария (BaCl_2). Помутнение раствора свидетельствовало о наличии SO_4^{2-} -иона; по величине

оптической плотности, используя градуировочную кривую, нефелометрическим методом определяли количество SO_3 .

Результаты и их обсуждение

Предварительно изучался процесс без добавок SO_2 на предмет определения времен контакта τ_k , при которых наблюдается заметный расход исходных реагентов. В присутствии добавок SO_2 это время существенно сокращается, т.е. процесс начинается при более низких временах контакта. Таким образом, добавки SO_2 интенсифицируют процесс медленного горения в проточных условиях его осуществления так же, как и в статических условиях, в полном согласии с данными, полученными в [7]. Этот факт ускоряющего воздействия SO_2 может быть использован в практических целях при необходимости интенсификации процессов горения водорода в различных технических целях в горелочных устройствах.

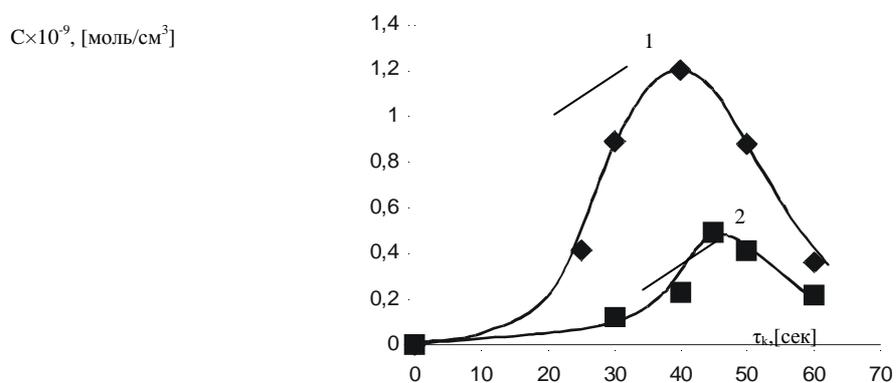


Рис. Кинетические кривые накопления SO_3 в двух реакторах (кр. 1 и 2) с различными состояниями внутренней поверхности.

Как показывают опыты, в ловушках на выходе из реактора начиная с времен контакта $\tau \geq 10$ с накапливаются анализируемые количества SO_3 . При всех временах контакта опыты проводились при одной и той же фиксированной продолжительности его проведения ($t_{\text{оп}}=3$ ч).

Как показывают полученные результаты, концентрация SO_3 в продуктах реакции возрастает с повышением времени контакта τ_k и проходит через максимум. Однако следует подчеркнуть, что при этом во всех случаях во всем диапазоне изменения времени контакта заметного расхода SO_2 не наблюдается в пределах чувствительности хроматографического анализа. Следует отметить, что концентрации образовавшегося SO_3 невысокие и достигают величины $(2,9 \div 7,2) \cdot 10^{14}$ *част/см³*, что составляет лишь $\sim 0,2\%$ от исходного SO_2 . Поэтому, если

SO₂ расходуется лишь на образование SO₃, то изменение SO₂ действительно не может быть четко детектировано хроматографическим методом.

Кинетические кривые накопления SO₃, полученные в опытах при различных временах контакта в реакторах с различным состоянием внутренней поверхности реактора, т. е. по сути в двух разных реакторах, приводятся на рисунке. В обоих случаях кинетические кривые проходят через максимум (кр. 1 и 2). Однако при этом максимальные концентрации в этих двух случаях отличаются примерно в 2,4 раза. В том случае, когда максимальная концентрация выше, она достигается раньше и при меньших временах контакта (кр. 1). Естественным образом анализируемые концентрации SO₃ в этом случае также обнаруживаются при меньших временах контакта, чем во втором случае. Если считать, что образование SO₃ является результатом цепной реакции и кинетика его накопления отражает кинетику протекания цепной реакции, то можно заключить, что интенсивности протекания процессов в этих двух случаях отличаются, т. е. в первом случае (кр. 1) процесс в целом протекает более интенсивно, чем во втором (кр. 2). Это изменение активности, очевидно, может быть связано с изменением состояния поверхности реактора, что влияет на иницирование и гибель радикалов, а следовательно, и на интенсивность протекания процесса. Если исходить из этих соображений, то при медленном протекании реакции концентрация радикалов HO₂, ответственных за развитие процесса и образование SO₃ по реакции (2), должна быть ниже. Отсюда и низкая максимальная и текущая концентрация SO₃ во втором случае. В первом случае она достигает $7,2 \cdot 10^{14}$ *част/см³*, тогда как во втором случае – $2,9 \cdot 10^{14}$ *част/см³*. Если сравнить результаты, полученные в данной работе, с результатами по окислению SO₂ в среде цепной реакции метана [6], то можно заметить, что наблюдаемые максимальные концентрации SO₃ при окислении SO₂ в среде цепной реакции окисления водорода в обоих случаях несколько ниже, чем максимальная концентрация SO₃, накапливающаяся при окислении метана ($4,8 \cdot 10^{15}$ *част/см³*) [6].

Однако объяснить прохождение концентрации SO₃ через максимум с дальнейшим уменьшением концентрации (SO₃) в нашем случае невозможно, считая только, что пероксидные радикалы реагируют с SO₂, окисляя его, а с SO₃ – восстанавливая его до SO₂, как это было сделано в работе [6]. Действительно, проделанный кинетический анализ в случае окисления SO₂ в цепной реакции окисления метана методом математического моделирования в случае этого многоканального цепного процесса, когда в процессе окисления SO₂ могут участвовать два радикала: CH₃O₂ и HO₂, как уже было отмечено выше, показал, что кинетическая кривая накопления SO₃ при определенных соотношениях

констант скоростей реакций (1)-(4) может проходить через максимум при наблюдаемых на опыте максимальных концентрациях SO₃ [6]. В основу расчетов была взята кинетическая модель окисления метана, состоящая из 43 реакций, отражающая основные кинетические закономерности, наблюдаемые на эксперименте [8]. Анализ в работе [9] проводился для модели из этих 43 реакций, отработанной адекватно описывающей основные кинетические закономерности окисления метана, наблюдаемые на опыте с добавлением реакции (1)-(4) [6]. Естественно, оцененные значения соотношений констант скоростей, при которых наблюдается максимум концентрации SO₃, достигающие измеренных в эксперименте значений $4,82 \cdot 10^{15} \text{ см}^3$, получены с учетом кинетических характеристик радикалов CH₃O₂ и HO₂, отраженных в динамике процесса, т. е. полученные значения учитывают комплекс параметров и их динамику в процессе по ходу его протекания.

В случае окисления водорода в системе нет двух перекисных радикалов, как это имеет место при окислении метана, поэтому прохождение концентрации SO₃ через максимум не должно зависеть от концентрации HO₂, если максимум определяется конкуренцией реакций (2) и (4), и будет обусловлено лишь соотношением констант скоростей этих реакций:

$$k_2(\text{HO}_2)(\text{SO}_2) = k_4(\text{HO}_2)(\text{SO}_3) \\ (\text{SO}_3)/(\text{SO}_2) = k_2/k_4 \quad (\text{a})$$

Отсюда экспериментально установленная кинетическая зависимость (см. рис.) не может быть объяснена соотношением (a).

При окислении метана это условие определяется более сложным соотношением (SO₃)/(SO₂):

$$k_1(\text{CH}_3\text{O}_2)(\text{SO}_2) + k_2(\text{HO}_2)(\text{SO}_2) = k_3(\text{CH}_3\text{O}_2)(\text{SO}_3) + k_4(\text{HO}_2)(\text{SO}_3) \\ (\text{SO}_3)/(\text{SO}_2) = (k_1(\text{CH}_3\text{O}_2) + k_2(\text{HO}_2)) / (k_3(\text{CH}_3\text{O}_2) + k_4(\text{HO}_2)) \quad (\text{b})$$

и учитывает также изменение соотношений концентраций радикалов CH₃O₂ и HO₂ по ходу процесса. В этом случае при различных значениях констант скоростей элементарных реакций и кинетических характеристик образования и расхода радикалов CH₃O₂ и HO₂, определяемых механизмом окисления метана, при подборе определенных значений k₁-k₄, кинетика накопления SO₃ действительно может пройти через максимум, как это было показано в работе [9].

В случае окисления водорода с добавками SO₂ процесс более простой в кинетическом аспекте: в процессе участвует лишь один активный центр – HO₂, и поэтому только протеканием реакции (4) невозможно в данном случае объяснить прохождение через максимум и дальнейшее уменьшение концентрации SO₃, которое наблюдается на опыте. Между тем, согласно данным, представленным на рисунке,

кинетическая кривая не только проходит через максимум, но и, очевидно, зависит от концентрации радикалов, т. е. зависит от интенсивности протекания процесса окисления водорода (кр. 1 и 2), и не согласуется с вышеприведенным соотношением (а).

Прохождение через максимум в нашем случае можно объяснить, например, реакцией



которая также была рассмотрена в работе [9], как другая возможная причина прохождения концентрации SO_3 через максимум. Отметим, что в результате моделирования процесса окисления метана численными методами с учетом 43 реакций с добавлением реакций (1), (2) и реакции (5) в работе [9] для константы скорости последней получено значение $k_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$ с учетом значения максимальной концентрации SO_3 , измеренной на опыте.

Результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют в пользу протекания реакции (5), предполагая при этом, что SO_3 является достаточно активным химическим образованием. Действительно, константа скорости реакции (5), оцененная в [9] $k_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$, достаточно высокая для квадратичной реакции валентно-насыщенной молекулы, какой является SO_3 . Оценка константы реакции (5) в работе [9] сделана с учетом существующих в литературе оценочных значений для константы скоростей реакций (1) и (2) $k_1=k_2=10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$. Отметим, однако, что эта оценка, хотя и не может претендовать на строгость, тем не менее может оказаться полезной для сравнения. Реакция (5) напоминает реакцию взаимодействия двух перекисных радикалов друг с другом с образованием двух алкоксильных радикалов и выделением молекулярного кислорода (аналогично реакции (5)):



Константа скорости этой реакции, в которой взаимодействуют частицы со свободной валентностью на кислороде, характеризуется величиной $k_6=10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$ [10], что только на два порядка больше оцененной величины $k_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1}$.

Таким образом, полученные в данной работе результаты позволяют сделать следующие выводы. Радикалы HO_2 действительно окисляют диоксид серы SO_2 с образованием SO_3 . Последние обладают сравнительно высокой химической активностью и взаимодействуют друг с другом с образованием SO_2 и молекулярного кислорода (реакция (5)). В результате максимальные концентрации накопления SO_3 невысокие, и процент окисляющегося SO_2 невысокий (~0,2%). В среде окисляющегося водорода других реакций расхода SO_3 , очевидно, нет, поскольку исходный SO_2 в реагирующей системе практически не

расходуется, а следовательно, продукт его окисления SO₃ также практически не расходуется по другим каналам.

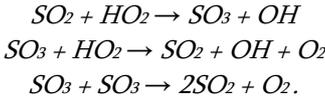
Со всей очевидностью встает вопрос о необходимости подробного изучения с применением методов математического моделирования реакции оксидов серы с различными свободными радикалами, возникающими в цепной реакции окисления водорода.

**ԾՍՄԲԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ HO₂ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ
ՋՂԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԻՋԱԿԱՅՐՈՒՄ**

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Ժ. ՄԻԿԱՅԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ծծմբի երկօքսիդի (SO₂) փոխարկումը ջրածնի դանդաղ օքսիդացման շղթայական ռեակցիայում, ինքնաբոցավառման երկրորդ սահմանից բարձր ճնշումների դեպքում, ջրածնով հարուստ խառնուրդի (H₂:O₂:SO₂:N₂=6:1:0,7:8) միջավայրում, P_տ=1 մթն, T=480°C պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ այն պայմաններում, երբ շղթայական ռեակցիան ընթանում է HO₂ ռադիկալների մասնակցությամբ, որոնք համակարգում կուտակվում են առավել բարձր կոնցենտրացիաներով, ծծմբի երկօքսիդը օքսիդանում է SO₃-ի: SO₂-ի հավելումներով շղթայական պրոցեսի իրականացման շիթային պայմաններում կատարված փորձերը ցույց են տվել, որ կոնտակտի տևողության մեծացմամբ SO₃-ի կուտակման կինետիկական կորը անցնում է մաքսիմումով:

Ստացված արդյունքները մեկնաբանվել են HO₂ ռադիկալներով SO₂-ի օքսիդացման և միևնույն ռադիկալներով SO₃-ի վերականգնման, ինչպես նաև SO₃-ի միմյանց հետ փոխազդեցության ծախսի բառակուսային ռեակցիաների հավանական մրցակցության միջոցով՝

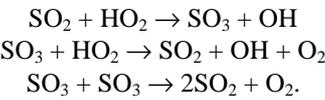


**OXIDATION OF SULFUR DIOXIDE BY HO₂ RADICALS
IN THE MEDIUM OF CHAIN REACTION OF HYDROGEN OXIDATION**

A. A. MANTASHYAN and A. G. MIKAYELYAN

Transformation of SO₂ in the medium of chain reaction of hydrogen slow oxidation above the ignition second limit in hydrogen rich mixtures (H₂:O₂: SO₂:N₂=6:1:0,7:8) at P_{mit}=1 atm and T=480°C was studied. It was established that in the conditions when chain reaction take place with participation of HO₂ radicals, accumulating in the system in the most concentrations, sulfur dioxide is oxidized to SO₃. Experiments carrying out in flow conditions of chain reaction realization, show that with increasing of the kinetic curve of SO₃ accumulation passes over maximum.

Obtained results have been explained by competition of SO₂ oxidation reactions with HO₂ radicals and SO₃ reduction reactions with the same ones, as well as SO₃ consumption in bimolecular reactions of interaction SO₃ with each other:



ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Kallend S.* // Combustion and Flame, 1972, v.19, p. 227.
- [2] *Lyon R.K., Cole J.A., Kramlich J.C., Shi L. Chen* // Combustion and Flame, 1990, v.81, p.30.
- [3] *Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц., Сиракян М.А., Гюльзаян А.А.* А.с. 1986, 1281510.
- [4] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т. 21, №11, с. 33.
- [5] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №3, с. 5.
- [6] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с. 26.
- [7] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.18.
- [8] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, №2, с.115.
- [9] *Аветисян А.М.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №3, с.5.
- [10] *Parkes D.A.* // Fifteenth Symposium on Combustion, Tokyo, 1974, p. 150.