

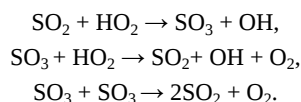
КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ – SO_2 И SO_3 В СРЕДЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А. Ж. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 22 XII 2005

Методом математического моделирования проанализированы кинетические закономерности образования серного ангидрида в сопряженном радикально-цепном превращении сернистого газа в среде реакции медленного окисления водорода. Проанализирована модель цепной реакции, описанная 13 элементарными реакциями окисления водорода и дополненная реакциями оксидов серы с радикалами. Показано, что кинетика накопления серного ангидрида, единственного продукта окисления сернистого газа, определяется конкуренцией элементарных реакций оксидов серы с радикалами и реакцией квадратичного взаимодействия SO_3 друг с другом:



Расчеты проведены с учетом количественных экспериментальных данных.

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Исследования сопряженных процессов химического превращения неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций, в частности диоксида серы, позволили установить, что алкилпероксидные радикалы и радикалы HO_2 могут окислять SO_2 в SO_3 [1-4]. Так, в реакции медленного окисления метана в области температур $450\div 510^\circ\text{C}$, когда в наибольших концентрациях возникают радикалы CH_3O_2 и HO_2 , диоксид серы окисляется в серный ангидрид и ускоряет окислительный процесс в целом [3, 4]. Однако концентрации SO_3 при этом невысокие и не превышают порядок величины 10^{15} *част/см³*; по ходу развития процесса концентрация проходит через максимум, существенно уменьшаясь в конце процесса.

Вместе с тем в работах [5÷7] были поставлены опыты по сопряженному превращению SO₂ под воздействием цепной реакции окисления водорода. Было установлено, что SO₂ в этом случае превращается по разным направлениям в зависимости от режима протекания цепной реакции окисления водорода: в условиях медленной реакции (над вторым пределом самовоспламенения) SO₂ оказывает ускоряющее воздействие на окислительный процесс, окисляясь в SO₃, как и в случае медленной реакции окисления метана, а при параметрах T=470÷510 °C, P=25-60 *Torr* внутри полуострова самовоспламенения добавки SO₂ в проточных условиях могут перевести процесс в режим стабильных и “прерывистых” пламен, превращаясь в основном в серу и сероводород [7].

Если в медленной реакции окисления метана одновременно возникают два пероксидных радикала – CH₃O₂ и HO₂, то при медленном окислении водорода образуется только один – радикал HO₂. Это обстоятельство позволяет установить вклад радикалов HO₂ в окисление SO₂. С этой целью окисление SO₂ изучалось в среде цепной реакции медленного окисления водорода. Как показали результаты этих исследований, в проточном режиме осуществления процесса сопряженного окисления SO₂, как и в случае метана, концентрация SO₃ проходит через максимум по ходу развития процесса [6]. При этом максимальная концентрация SO₃, как и в случае окисления метана, низкая и составляет $7,2 \cdot 10^{14}$ *част/см³*.

В настоящей работе сделана попытка проанализировать кинетические особенности протекания сопряженного цепного процесса окисления смеси H₂/O₂/SO₂/N₂ методом математического моделирования, предполагая при этом, что SO₂ окисляется SO₃ в результате взаимодействия с радикалом HO₂:



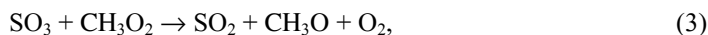
Расчеты проводились с учетом того, что максимальная концентрация SO₃ может достичь величин, наблюдаемых в эксперименте ($7,2 \cdot 10^{14}$ *част/см³*), при тех же параметрах, что и в эксперименте (P=1 *атм*, T=480 °C, H₂:O₂:SO₂:N₂=6:1:0.7:8).

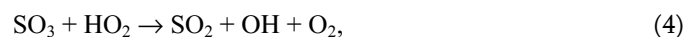
В основе расчетов была взята модель окисления водорода, состоящая из 13 реакций (табл.). Модель хорошо объясняла наблюдаемое в работе [5] снижение верхнего предела самовоспламенения богатых водородом смесей в присутствии SO₂ в предположении, что в этой области на феноменологию цепного процесса окисления водорода важное влияние оказывает реакция:



с участием SO₂ в качестве третьей частицы “M”.

В работах [3, 4], исходя из факта, что по ходу превращения метана SO₂ практически не расходуется, было сделано предположение, что SO₂ окисляется в SO₃ и восстанавливается вновь до SO₂ в реакциях с теми же пероксидными радикалами:





Отметим, что моделирование процесса окисления метана с добавками SO_2 [8] в предположении, что SO_2 окисляется пероксидными радикалами по реакции (1) и по реакции



и в то же время восстанавливается по реакциям (3) и (4), позволило показать, что кинетическая кривая накопления SO_3 действительно может проходить через максимум при значениях $[\text{SO}_3]_{\text{max}}$, наблюдаемых в опыте [4]. При этом, как было установлено в работе [8], константы скоростей реакций (1) и (5) должны отличаться от констант скоростей реакций (3) и (4) на два порядка.

Таблица

Модель окисления водорода
(константы скоростей взяты из работ [9, 10])

N.	Реакция	$\lg(A)$	n	E, ккал/моль
1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$	13,3	0,3	54,0
2	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	16,8	-0,8	18,5
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	4,6	2,7	6,3
4	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	13,6	0,0	5,1
5	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	16,8	0,0	-1,0
6	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	7,5	0,7	19,8
7	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	12,5	0,0	1,4
8	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	17,1	0,0	45,5
9	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	16,4	0,0	40,0
10	$\text{H} \rightarrow \text{W}$	1,8	0,0	0,0
11	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	17,8	-1,0	0,0
12	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	13,8	0,0	2,1
13	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	14,2	0,0	0,0

Моделирование медленного окисления водорода с включением в схему окисления только реакций (1) и (4) показывает, что кинетическая кривая не проходит через максимум. Концентрация SO_3 при различных вариациях констант скоростей реакций (1) и (4) в пределах их отличия даже на 4 порядка приводит лишь к достижению максимального значения концентрации SO_3 , принятого в расчетах (равной экспериментально наблюдаемой), и далее во времени не меняется. Результаты расчета приводятся на рис. (кр. 2) наряду с экспериментально установленной кинетической кривой накопления SO_3 , (кр. 1). В расчетах варьировалась константа скорости реакции (4) при постоянном значении константы скорости реакции (1) – $K_1 = 1,34 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вариации проводились в диапазоне от $5 \cdot 10^{-17}$ до $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В расчетах использовалось экспериментально установленное значение максимальной концентрации $[\text{SO}_3]_{\text{max}} = 7,2 \cdot 10^{14} \text{ част/см}^3$. Вариации константы скорости реакции

(4) проводились с целью нахождения ее значения, при котором наблюдается адекватность величины максимальной концентрации SO_3 с экспериментально установленной.

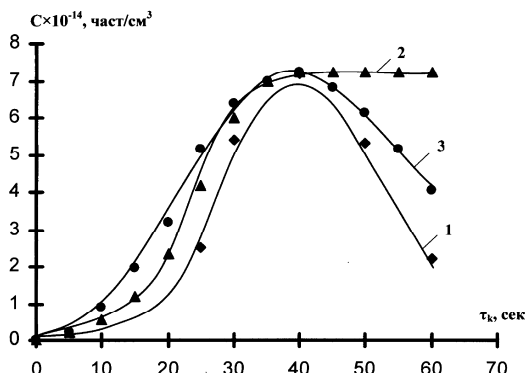


Рис. Кинетические кривые накопления SO_3 : 1 – полученная в эксперименте; 2 – при моделировании процесса с учетом реакций (2) и (4); 3 – при моделировании с учетом реакций (2), (4) и (6). $T=480^\circ\text{C}$, $P=1 \text{ атм}$, $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=6:1:0.7:8$.

В работе [8] по моделированию реакции окисления метана в присутствии добавок SO_2 была проанализирована также возможность прохождения концентрации SO_3 через максимум в предположении другой возможной реакции восстановления SO_3 :



Эта реакция также приводит к экспериментально наблюдаемой зависимости при значениях $K_6=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при тех же значениях $K_1=K_5=10^{-18} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и при $[\text{SO}_3]_{\text{max}}=4,8 \cdot 10^{15} \text{ част/см}^3$.

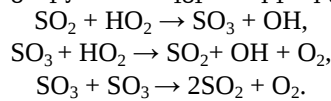
В наших расчетах принималось значение константы скорости реакции $K_1=1,34 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Наряду с константой скорости реакции (4) варьировалась также константа скорости реакции (6) и были выбраны их значения: $K_4=5,31 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $K_6=3,32 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{част}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, при которых расчетная кинетическая кривая проходит через максимум и адекватна экспериментальной. Результаты расчетов приводятся на рис. (кр. 3). Однако при этом константа скорости реакции (6) оказывается на два порядка ниже константы скорости этой реакции, оцененной в работе [8].

Таким образом, моделирование сопряженного процесса окисления водорода с добавками SO_2 показывает справедливость выдвинутых представлений о химических реакциях оксидов серы с радикалом HO_2 .

**ՋՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՂԹԱՑԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ
ԾՇՄԲԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ՝ SO₂ ԵՎ SO₃, ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Ա. Ժ. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ռեակցիայի միջավայրում, մաթեմատիկական մոդելավորման եղանակով վերլուծության է ենթարկվել ծծմբային գազի զուգորդված ռադիկալաշղթայական փոխարկմամբ ծծմբական անհիդրիդի ստացման կինետիկական օրինաչափությունները: Վերլուծության է ենթարկվել 13 տարրական ակտերից կազմված ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիան՝ լրացված ռադիկալների հետ ծծմբի օքսիդների փոխազդեցության ռեակցիաներով: Ցույց է տրվել, որ ծծմբային գազի միակ արգասիք հանդիսացող ծծմբական անհիդրիդի կուտակման կինետիկական որոշվում է ռադիկալների հետ ծծմբի օքսիդների և SO₃-ի միմյանց հետ քառակուսային փոխազդեցության ռեակցիաների մրցակցությամբ՝

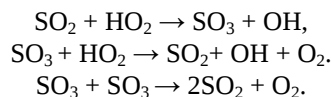


Հաշվարկները իրականացվել են հաշվի առնելով քանակական փորձնական տվյալները:

**KINETIC ANALYSIS OF SULPHUR OXIDES-SO₂ AND SO₃
TRANSFORMATION IN THE MEDIUM OF HYDROGEN OXIDATION CHAIN
REACTION BY THE MATHEMATICAL SIMULATION**

A. G. MIKAYELYAN

Kinetic peculiarities of sulfurous anhydride formation in conjugated radical-chain transformation of sulfurous gas in the medium of chain reaction of hydrogen slow oxidation were analyzed by the methods of mathematical simulation. The chain reaction model, describing by 13 elementary steps of hydrogen oxidation, added by sulfur oxides reactions with peroxy radicals has been analyzed. It was shown that the kinetics of sulfurous anhydride (only product of sulfurous gas oxidation) accumulation is determined by competition of elementary reactions of sulfur oxides with radicals and the reaction of SO₃ bimolecular interaction also:



Simulation was carried out taking into account quantitative experimental data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардерсян Г.Ц.* А. с. 1281510 СССР, Б. И., 1986.
- [2] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т.21, с.33.
- [3] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, ¹³, с.5.
- [4] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с.26.
- [5] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №1-2, с.18.
- [6] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №1, с.3.
- [7] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с. 8.
- [8] *Аветисян А.М.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, №3, с.5.
- [9] *Кондратьев В.Н.* Константы скорости газофазных реакций. М., Наука, 1971.
- [10] *Zachariah M.R., Smith O.I.* // *Combustion and flame*, 1987, v.69, p.125.