

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК УДК 541.124.7:518.5

ЦЕПНЫЕ ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

А. А. МАНТАШЯН

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

В обзоре обобщены результаты исследований в области газофазных цепных реакций, выполненных в последние годы в ИХФ НАН РА, направленные на решение вопросов, представляющих практический интерес, таких, как:

- повышение избирательности процесса окислительного превращения природного газа в метанол;
- особенности холодных пламен (ХП) углеводородов циклического строения, в частности циклогексана, содержащихся в различного рода углеводородных топливах, на интенсивность и полноту сгорания которых влияют ХП примесей циклогексана;
- осуществление сопряженных процессов превращения диоксида серы SO_2 с образованием SO_3 и элементарной серы под воздействием цепных реакций окисления углеводородов и водорода.

Результаты этих исследований могут стать основой для дальнейших практических разработок – создания промышленных процессов переработки природного углеводородного сырья и решения экологических проблем, связанных с улавливанием и утилизацией SO_2 из отходящих газов тепловых электростанций и металлургических производств.

Рис. 8, табл. 3, библи. ссылок 54.

Настоящий обзор написан в связи с 60-летием "Химического журнала Армении". В нем в обобщенном виде представлены результаты исследований в области газофазных цепных реакций, выполняемых в Институте химической физики (ИХФ) НАН Республики Армения.

С точки зрения теории химического превращения исследования в области газофазных цепных реакций из стадии изучения феноменологии перешли в стадию изучения кинетики детального химического механизма этих сложных реакций, создавая научные основы для разработки и эффективного осуществления практически важных процессов.

Радикально-цепные реакции окисления являются одним из основных путей переработки природного углеводородного сырья в ценные промышленные продукты, а

высокотемпературное горение их широко используется для получения тепловой энергии в больших масштабах в быту и технике. Важную роль в развитии исследований данного направления на разных его этапах сыграло применение чувствительных физико-химических методов и разработка специальных методик по обнаружению промежуточных продуктов и свободных радикалов. Обнаружение свободных радикалов, изучение их кинетического поведения в реакциях окисления и в холодных пламенах углеводородов, с одной стороны [1-7], и математическое моделирование этих сложных процессов, с другой [8-12], направленные на установление детального механизма, весьма актуальны для целенаправленного использования этих процессов на практике.

Вместе с тем определенный интерес представляет также новое направление исследований, основанное в ИХФ НАН РА и развиваемое совместно с Государственным инженерным университетом Армении, – осуществление сопряженных процессов превращения различных соединений в среде цепных газофазных реакций. Проведен ряд исследований, в которых осуществлены и изучены превращения твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций окисления и хлорирования углеводородов, а также водорода. Результаты этих исследований в общем виде приводятся в работах [13,14], в которых рассмотрены также теоретические предпосылки возможности осуществления таких процессов. Под воздействием цепных реакций удастся осуществлять процессы восстановления сульфидов и оксидов металлов, хлорирование оксидов металлов, превращения солей металлов вплоть до восстановления металлов и т. д. Эти процессы осуществляются при пониженных температурах и с высокими скоростями. Новый подход позволяет осуществлять также сопряженные процессы химических превращений газофазных неорганических соединений – процессы сугубо гомогенного характера в среде цепных газофазных реакций и, в частности, сопряженные процессы химического превращения оксидов серы [15-22].

I. Окислительное превращение природного газа

Решение проблемы прямого окислительного превращения природного газа – метана, в такие важные для химической промышленности соединения, как метанол, формальдегид, а также «синтез газ» без применения специальных катализаторов остается актуальной научной задачей.

Как известно, эти соединения в промышленности получают каталитическим путем из природного газа ступеньчатым превращением его вначале в "синтез газ" (смесь водорода и монооксида углерода), затем из «синтез газа» тоже каталитическим путем синтезируют метанол, а из последнего получают формальдегид путем его дальнейшего каталитического окисления. Очевидно, получение этих продуктов непосредственно из природного газа путем прямого его окисления может стать весьма рациональным не только с технологических

позиций, но и позволит избежать потери исходных соединений на каждой из перечисленных стадий.

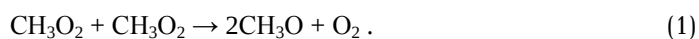
Решение задачи превращения метана – природного газа, в метанол представляется особо важным, т. к. метанол является не только ценным сырьем для химического синтеза, но и жидким топливом, имеющим перспективу применения также в качестве моторного топлива. Превращение метана в метанол можно рассматривать как своего рода процесс сжижения его, что одновременно решает ряд проблем, в том числе и связанных с транспортировкой газа по многокилометровым трубопроводам.

Безусловно, решение этой практически важной задачи упирается в необходимость знания детального механизма вырожденно-разветвленной радикально-цепной реакции окисления метана.

а) Механизм окисления метана. Установление химического механизма окисления метана, простейшего алкана, всегда было в центре внимания исследователей как к модельной вырожденно-разветвленной цепной реакции. В начале развития цепей в этой реакции образуются алкильные (CH_3) радикалы, которые, реагируя с кислородом, переходят в алкилпероксидные (CH_3O_2). Считалось, что продукты реакции образуются из этих радикалов в результате изомеризации и распада их (формальдегид) или взаимодействия с метаном (гидропероксид метила). Такой механизм приводится в известных монографиях Н.Н.Семенова [23] и В.Я.Штерна [24], Б.Льюиса и Э.Эльбе [25].

Однако обнаружение радикалов в реакциях фотохимического [26] и термического [27, 28] окисления метана, а также других углеводородов, изучение кинетических закономерностей пероксидных радикалов в этих реакциях привели к другим выводам [2, 3].

На основе прямых экспериментальных данных по свободным радикалам было установлено, что метилпероксидные радикалы вступают в нелинейные (квадратичные) реакции взаимодействия друг с другом, образуя алкоксильные радикалы:



Далее развитие цепей и образование основных продуктов окисления (формальдегида и метанола) связаны с реакциями этих более активных радикалов:



Предложенный и экспериментально обоснованный данный механизм был проанализирован также методом математического моделирования и была показана его адекватность экспериментальным данным по кинетике расхода исходных реагентов, накоплению стабильных продуктов реакции и свободных радикалов [11]. Моделирование механизма окисления метана при повышенных давлениях на основе этих элементарных реакций проводилось и в работе [12].

б) Окисление метана, промотированное добавками пропана. Приведенный выше механизм предсказывает, что повышение температуры проведения процесса будет способствовать образованию формальдегида, а понижение ее и повышение давления (концентрации метана) – образованию метанола, т. к. энергия активации реакции (3) существенно выше энергии активации реакции (2) ($E_3 = 25\div 30$, а $E_2 = 11$ ккал/моль [8]). Однако с понижением температуры процесс замедляется, в основном, из-за наиболее тяжелого акта – зарождения цепей.

Исходя из этих обстоятельств в работах [29-33] были проведены исследования по окислению метана с добавками пропана – более легко окисляющегося углеводорода – с более слабыми связями, чем С-Н в метане, что позволило облегчить стадию инициирования цепей, повлиять на их развитие и в результате понизить температуру окислительного процесса.

Как показано в [29-33], добавки пропана действительно промотируют окисление метана. В частности, смеси, содержащие пропан, самовоспламеняются при более низких давлениях, чем исходная метан-кислородная смесь без пропана. На рис. 1 приводятся пределы самовоспламенения при разных температурах для смесей с добавками и без добавок пропана ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:1,5:0,2$; $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1,5$). При всех температурах смеси с добавками самовоспламеняются при вдвое пониженных давлениях реагирующей смеси. Эксперименты проводились в статических условиях в реакторе объемом $V=680$ см³. Кинетика окисления метана при разных температурах изучалась при сравнительно низком давлении реагирующей смеси $P=120$ Торр во избежание самовоспламенений.

Добавки пропана, как и предполагалось, позволяют проводить процесс при более низких температурах, при которых метан-кислородные смеси при том же исходном давлении $P_{\text{исх}}=120$ Торр не окисляются даже при очень длительных временах экспозиции.

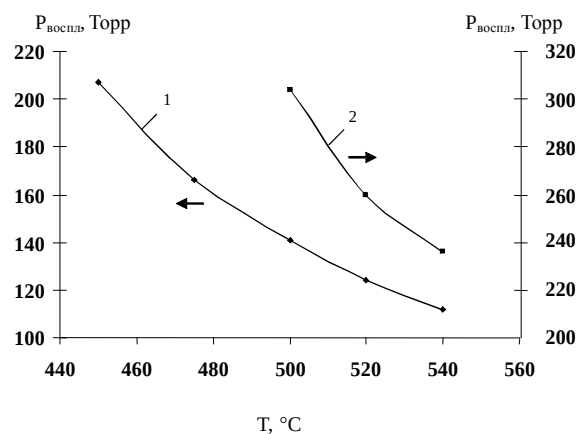


Рис. 1. Зависимость пределов самовоспламенения от температуры для смесей: 1 - $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:1,5:0,2$; 2 – $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:1,5$; [31].

К аналогичным выводам приводят также результаты математического моделирования кинетической модели окисления метана с добавками и без добавок пропана. Кинетическая модель окисления метана включала 43 элементарных акта [11]. Была показана адекватность этой модели экспериментально установленным кинетическим закономерностям окисления метана, включая данные по кинетике пероксидных радикалов. В расчетах с добавками пропана модель окисления метана была дополнена блоком элементарных реакций (63 реакции), отражающих участие пропана в сопряженном окислительном процессе [33].

В целом совокупность данных, полученных по влиянию иницирующего и промотирующего воздействия добавок пропана на окисление метана, сводится к тому, что сопряженный процесс окисления этих двух углеводородов позволяет снизить температуру окисления и, тем самым, согласно механизму окисления метана (реакции (2) и (3)), изменить соотношение метанол-формальдегид в пользу метанола. График зависимости этого соотношения от температуры приводится на рис. 2 для смесей $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$ и $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=1:2:0,2$ [31]. Как видно из приведенных зависимостей, снижение температуры в обоих случаях приводит к возрастанию этого соотношения. Однако смеси с добавками пропана оказывают более эффективное воздействие на изменение этого соотношения. Так, при 450°C с добавками пропана соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ достигает величины 2 и дважды превосходит значение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ без добавок пропана (рис. 2). Тем не менее, следует отметить, что приведенные соотношения построены по максимальным концентрациям метанола, которые достигаются, когда добавленный пропан полностью израсходован и в наивысших концентрациях накапливается активный продукт его окисления – ацетальдегид. Именно после этого в процессе наблюдается заметный расход исходного метана. Иначе говоря, в начале окисляется пропан и с накоплением ацетальдегида наблюдается эффективная интенсификация сопряженного процесса.

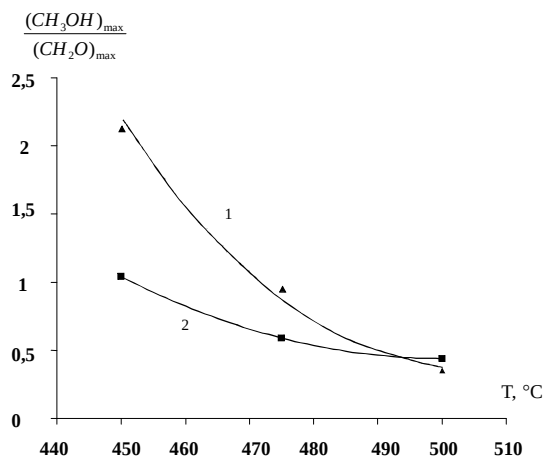


Рис. 2. Зависимость отношения максимальных концентраций CH_3OH и CH_2O от температуры при $P_0 = 120$ Торр. 1– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0,2$; 2– $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:2:0,2$ [31].

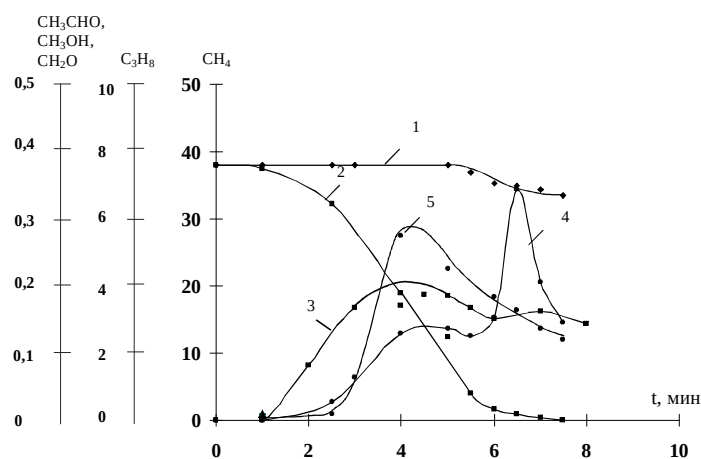


Рис. 3. Кинетика окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 1:2:0.2$ при $P_0=120 \text{ Torr}$ и $T = 450^\circ\text{C}$ (1 – CH_4 , 2 – C_3H_8 , 3 – CH_2O , 4 – CH_3OH , 5 – CH_3CHO) [31].

Это наглядно демонстрируют данные, представленные на рис. 3 [31]. Из этих данных можно сделать вывод о важной роли ацетальдегида в реализации разветвлений, т.е. активации процесса в целом. Одновременно он, очевидно, выступает в роли активного донора атомов водорода в реакции (2). В связи с этим следует обратить внимание на то, что на кинетической кривой накопления метанола появляется второй максимум после достижения максимальной концентрации ацетальдегида, который далее, расходуясь, способствует росту концентрации метанола. Отсюда следует, что чем ниже температура, тем медленнее окисляется пропан и позже достигается максимум по накоплению ацетальдегида, и позже он включается в активацию процесса, в том числе в роли донора водорода. Однако при всем при этом, можно было бы предположить, что воздействие добавок пропана связано с тем, что существенное прибавление выхода метанола связано с образованием существенной части метанола из пропана в ходе окисления его в метан-кислородной смеси. Исходя из этого в [31, 32] были поставлены также опыты по окислению добавленного количества пропана. В реагирующей смеси пропан был заменен азотом ($\text{N}_2:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0.2$), поддерживая общее давление реагирующей смеси по-прежнему 120 Torr при 475°C . Было установлено, что максимальная концентрация метанола, накапливающегося в результате окисления пропана, ниже (в 1,5 раза) даже концентрации метанола при окислении метана без добавок пропана в тех же условиях. Между тем, в метан-кислородной смеси с добавкой пропана максимальная концентрация метанола значительно больше и в 1,35 раза превосходит сумму максимальных концентраций метанола, полученных при раздельном окислении метана и пропана. Этот нелинейный – синергический эффект интенсификации образования метанола в сопряженном процессе, очевидно, связан с комплексным воздействием пропана на процесс.

в) Окисление метана в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе.

Обсуждение результатов, полученных по окислению метана с добавками пропана, показывает, что понижение температуры процесса, согласно механизму, действительно приводит к увеличению избирательности процесса по метанолу. Вместе с этим было установлено, что продукт окисления пропана – ацетальдегид, оказывает не только инициирующее и активирующее воздействие, но и, вероятно, участвует в образовании метанола в элементарном акте (2) в качестве донора водорода.

В развитие представлений о проведении процесса при пониженных температурах, способствующих повышению избирательности процесса по метанолу, в последующих исследованиях был применен также другой подход – осуществление окисления метана в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе [34]. Процесс проводился в проточных условиях. В первой секции реактора поддерживается повышенная температура, где и осуществляется термическое инициирование процесса. Затем процесс, вышедший из периода индукции, в проточном режиме переходит во вторую секцию, в которой продолжает развиваться при пониженной температуре. При этом поступление реагирующей смеси из первой секции во вторую обеспечивается в непрерывном потоке через узкую трубку, соединяющую эти секции, которые обеспечены отдельным терморегулируемым подогревом. Такой подход позволяет обеспечить протекание процесса при пониженных температурах исключительно путем термического инициирования, тем самым более однозначно проявить влияние температуры на избирательность процесса окисления метана по образованию метанола.

Следует отметить, что реактор такой конструкции впервые был применен в [35, 36] для стабилизации холодных пламен углеводородов. Он позволял подготавливать холодное пламя в первой секции и стабилизировать его во второй секции при разных температурах. Аналогичная задача изменения температурных условий в двух секциях ставилась и в данном исследовании по окислению метана. Изучались метан-кислородные смеси того же состава $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:2$ и при тех же давлениях 120 *Torr*, что и в предыдущих исследованиях с добавками пропана. Изучались также смеси, содержащие добавки пропана, что и в предыдущих исследованиях ($\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$), но уже в неизотермических условиях при том же $P=120$ *Torr* в проточном реакторе.

Первая серия опытов без добавок пропана, как и вторая с пропаном, проводилась при постоянной температуре и постоянном времени контакта – $T_1 = 500^\circ\text{C}$, $\tau_1 = 30$ с. Менялась температура во второй секции – T_2 . При постоянной скорости подачи реагирующей смеси в реактор время контакта во второй секции менялось с изменением температур $T_2 = 500\text{--}350^\circ\text{C}$ пропорционально T_1/T_2 .

В этих условиях в первой секции расходуется 7,5% исходного метана и соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ составляет 0,76, а когда температура во второй секции тоже высокая и такая же, что и в первой $T_1=T_2=500^\circ\text{C}$, а общее время контакта уже $\tau_1+\tau_2=90$ с, то концентрация формальдегида теперь превосходит концентрацию метанола в 2,4 раза.

Экспериментальные данные во всем диапазоне изученных температур T_2 приводятся в табл. 1 [34].

Как видим, расход метана в двух секциях, вместе взятых, превосходит расход в первой секции при условиях пониженных температур во второй секции, что свидетельствует о том, что смесь, поступающая из первой секции во вторую с пониженной температурой, продолжает реагировать в условиях с низкой температурой. При этом с понижением температуры во второй секции увеличивается выход метанола и растет соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$, превышая величину 1,2 при 450°C . Следует отметить, что при тех же пониженных температурах и тех же скоростях газового потока, когда $T_1=T_2$, т. е. когда температура понижена в обеих секциях, скорость превращения и выход продуктов сильно снижаются, а при 400°C процесс вовсе не протекает.

Добавки пропана в этих же условиях, когда $T_1=500^\circ\text{C}$, делают процесс более эффективным, увеличивая выход продуктов и обеспечивая протекание процесса при еще более низкой температуре $T_2=400^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные приводятся в табл. 2. Соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ теперь достигает величины 1,35. Данные по изменению соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{O}$ с изменением T_2 для смесей с добавками и без добавок приводятся на рис. 4, наглядно демонстрируя эффект воздействия температуры процесса на его избирательность по метанолу.

Таблица 1

Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$; $P = 120 \text{ Torr}$ при постоянном времени контакта ($\tau = 30 \text{ с}$) и температуре $T_1 = 500^\circ\text{C}$ в первой секции и различных температурах T_2 во второй секции

№	Температура во второй секции, $^\circ\text{C}$	Парциальные давления продуктов реакции, Torr					Расход метана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	H_2	CO	CO_2	$\Delta[\text{CH}_4]$	τ_2
1	комн.	0,05	0,038	0,013	2,2	0,4	7,5	–
2	500	0,12	0,052	0,024	5,7	1,5	18,7	60
3	475	0,075	0,0825	0,014	4	0,6	12,5	62
4	450	0,052	0,063	0,014	3,6	0,5	10	64
5	400	0,051	0,05	0,014	2,9	0,4	8,75	68
6	350	0,05	0,04	0,013	2,03	0,38	8	74

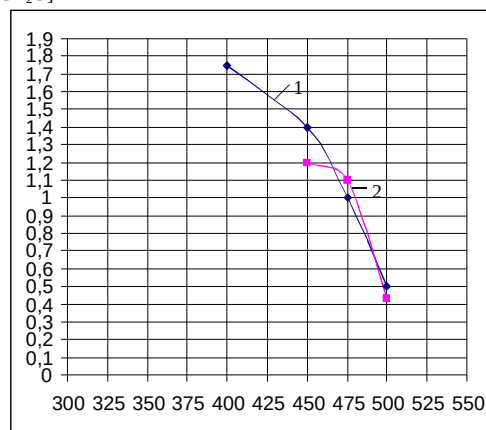
 $[\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CH}_2\text{O}]$
T, $^\circ\text{C}$

Рис. 4. Изменение соотношения $[\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CH}_2\text{O}]$ при постоянной температуре в первой секции 500°C и различных температурах во второй секции, по данным табл. 1 и 2: 1 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8$, 2 – для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2$ [34].

Таблица 2

**Выход продуктов окисления смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{C}_3\text{H}_8=1:2:0,2$; $P=120$ Торр при постоянном времени
контакта
($\tau = 30$ с) и температуре $T_1=500^\circ\text{C}$ в первой секции и различных температурах T_2 во второй
секции**

№	Температура во второй секции, оС	Парциальные давления продуктов реакции, Торр								Расход метана, %	Расход пропана, %	Время контакта во второй секции, с
		CH_2O	CH_3OH	CH_3CHO	C_3H_6	C_2H_4	CO	CO_2	H_2	$\Delta[\text{CH}_4]$	$\Delta[\text{C}_3\text{H}_8]$	τ_2
1	комн.	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	–
2	500	0,21	0,11	0,8	3,8	1,8	6,6	4	3,6	16	100	60
3	475	0,18	0,18	0,6	3,4	1,4	6	3,5	3,3	11	94	62
4	450	0,18	0,26	0,5	3	1,2	5,2	2,7	2,8	9,3	76	64
5	400	0,16	0,28	0,4	2,2	1	4	2,2	2,2	7,5	71	68
6	350	0,15	0,09	0,3	2	0,8	3,2	1,7	1,8	5,2	57	74

Отличие данных с добавками пропана в этой серии экспериментов от экспериментов в статических условиях заключается в том, что пропан в первой секции реактора подвергается превращению при высокой температуре, и во вторую секцию поступает реагирующая смесь, уже содержащая ацетальдегид. В статических условиях при пониженных температурах, как уже отмечалось, пропан превращался в периоде индукции за достаточно большое время. Например, при 450°C пропан расходовался за 5-6 *мин*, а концентрация ацетальдегида при этом достигала максимальных значений на 4 минуте (рис. 3). Между тем, в двухсекционном реакторе это превращение происходило за гораздо меньшие времена ($\tau_1 = 30$ с) в силу высокой температуры ($T_1=500^\circ\text{C}$). Интересно, что окисление добавленного пропана в смеси $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=1:2:0,2$, т.е. без наличия метана, протекает не полностью (26%), и при этом в продуктах реакции метанол не обнаруживается. При наличии же метана те же количества пропана расходуются полностью. Этот синергический эффект взаимного влияния окисления пропана и метана в сопряженном процессе наблюдается и, как уже было отмечено выше, при проведении процесса в статических условиях.

Необходимо отметить, что рассмотренные здесь результаты исследований получены при минимальном давлении реагирующей смеси и относительно малых временах контакта во второй секции (τ_2), обусловленной размерами реактора. Очевидно, повышение давления позволит усилить интенсивность процесса и, в частности реакцию (2), что может привести к возможности осуществления процесса во второй секции при еще более низких температурах.

Результаты данных исследований лишь демонстрируют справедливость предлагаемого подхода с целью повышения избирательности процесса по образованию метанола. Поиску оптимальных условий избирательного превращения метана в метанол должны быть посвящены специальные исследования в широком диапазоне изменения параметров (T_1 , T_2 , τ_1 , τ_2 , P , $\text{RH}:\text{O}_2$).

г) Холодные пламена циклогексана. Явление холодных пламен, сопровождающее окисление углеводородов, привлекало внимание исследователей как с теоретических, так и практических точек зрения. Необходимо было установить причины возникновения ХП, их природу и взаимосвязь с механизмом медленного окисления, что имело важное значение с точки зрения теории химического превращения и химической кинетики цепных реакций. Считается, что ХП являются, например, причиной явления стука, наблюдаемого при работе двигателей внутреннего сгорания, и поэтому установление природы ХП позволит устранить эти нежелательные явления и регулировать процесс горения, обеспечивая более эффективное горение топлива.

Изучение ХП алканов и алкенов на радикальном уровне [3, 35, 36] позволило установить, что ХП по сути являются цепным взрывом, который не завершается полностью и тормозится на начальных стадиях из-за саморазогрева. В результате возрастания температуры процесс переходит в область отрицательного температурного коэффициента и возвращается в режим медленной реакции.

Как установлено в [3, 35, 36], на примере алканов и алкенов с появлением ХП вспышек наблюдается резкое возрастание концентрации свободных радикалов. Концентрация пероксидных радикалов RO_2 достигает величин ($10^{14} \div 10^{15}$ *част/см³*, практически на два порядка превышая концентрации радикалов в медленной реакции при тех же параметрах (Р, Т, $RH:O_2$). Отсюда можно заключить, что, если эти углеводороды содержатся в определенном количестве в том или ином виде топлива, то их ХП окисление, которое наблюдается для алканов и алкенов уже при 320-350°C, безусловно, должно иметь эффективное воздействие на горение основного топлива – инициирование и развитие процесса, на его скорость и полноту сгорания. В то же время ХП циклических углеводородов и, в частности циклогексана, который содержится в значительных количествах в различных видах топлив, мало изучены даже в феноменологическом аспекте. Между тем, данные по ХП циклогексана должны представлять не только определенный теоретический интерес с точки зрения строения этого углеводорода, но и практический, поскольку известно, что ХП в этом случае, по данным работы [37], возникают при еще более низких температурах ~230°C. Однако при этом наблюдаемые в данной работе ХП вспышки циклогексана характеризуются относительно длительными периодами задержки, иногда достигающими 3-5 *мин*. Этот экспериментально наблюдаемый факт может быть связан с тем, что исследования в работе [37] были проведены в реакторе малого объема ($V = 150$ *см³*), а следовательно, и с большой удельной поверхностью S/V (S – поверхность, V – объем реактора, S/V ($0,96$ *см⁻¹*), что благоприятствует обрыву цепей и в результате может оказать замедляющее и тормозящее воздействие на процесс ХП горения. Очевидно, по этим же причинам в данных условиях особенности ХП окисления циклогексана могли проявиться не полностью.

В работе [38] ХП окисление циклогексана изучено в реакторе большего объема ($V = 810$ *см³*; $d = 7,3$ *см*; $l = 20$ *см*; $S/V = 0,65$ *см⁻¹*). Полученные результаты позволили установить ряд новых фактов.

Прежде всего необходимо отметить структуру самой ХП вспышки по температурным скачкам ΔT в ходе непрерывного окисления циклогексана в режиме ХП. В зависимости от условий (Р, Т, $C_6H_{12} : O_2$) ХП может характеризоваться одним, единичным, резким подъемом и столь же резким спадом температуры ΔT или несколькими последовательными, накладывающимися всплесками ΔT с относительно медленным спадом температуры после последнего пика (рис. 5). Следует отметить, что в [37] не отмечается наличие структуры по ΔT . Вероятно, авторы наблюдали вспышки с единичным пиком по ΔT . Как и в отмеченной работе, ХП в циклогексане действительно возникают при низких температурах, начиная с 230°C, однако при существенно низких давлениях. Температурная зависимость нижнего предела ХП циклогексана по давлению для смеси $C_6H_6:O_2=1:1$ приводится на том же рис. 5. Так, если при Т (290°C $P_{пред} (10^{12}$ *Torr* ($S/V = 0,65$), то в реакторе с S/V ($0,96$ [37] это давление составляет (200 *Torr* для такого же состава реагирующей смеси ($C_6H_{12}:O_2=1:1$). Кроме того, в реакторе с меньшим S/V времена задержек, в зависимости от Р, Т и $C_6H_{12}:O_2$,

находятся в пределах 10ч60 с против 3ч5 мин в [37]. Все отмеченные отличия, очевидно, связаны с влиянием S/V на ХП вспышки.

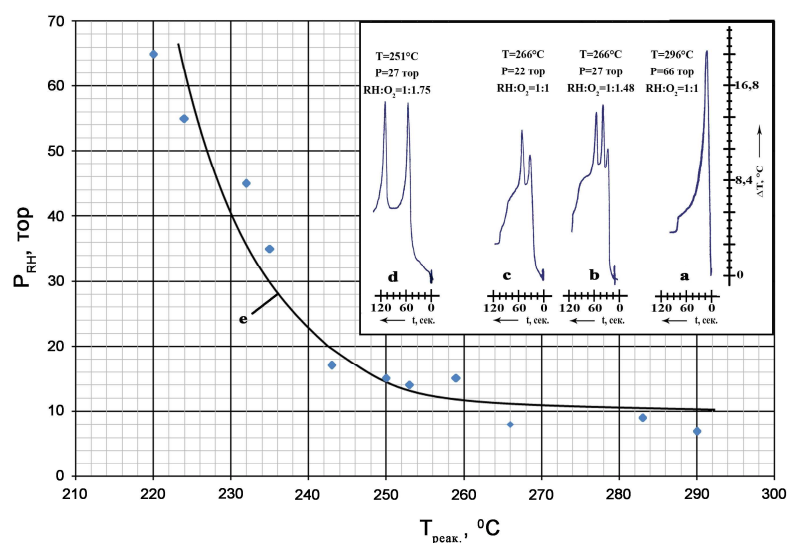


Рис. 5. Температурная зависимость (кр. е) предела холодных пламен циклогексана по давлению ($\text{RH}:\text{O}_2=1:1$). Различные типы проявлений ХП вспышек в зависимости от P , T , $\text{RH}:\text{O}_2$. а – $P_{\text{RH}}=66 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$, $T_{\text{реак}}=296^\circ\text{C}$; б – $P_{\text{RH}}=27 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1.48$, $T_{\text{реак}}=266^\circ\text{C}$; в – $P_{\text{RH}}=22 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$, $T_{\text{реак}}=266^\circ\text{C}$; д – $P_{\text{RH}}=27 \text{ Torr}$, $\text{RH}:\text{O}_2=1:1.75$, $T_{\text{реак}}=251^\circ\text{C}$ [38].

Важным фактом является также то, что в результате ХП вспышки давление в реакторе подскакивает на 10ч15 Torr и практически остается постоянным, снижаясь лишь незначительно после затухания ХП. В продуктах реакции при этом обнаруживается ряд соединений – продуктов реакции с меньшим числом атомов углерода, таких, как метан, метанол, этилен, формальдегид, ацетальдегид, H_2 , CO , CO_2 . Эти факты говорят о том, что ХП окисление циклогексана протекает с раскрытием кольца и фрагментацией скелета циклогексана. Расход циклогексана в процессе ХП вспышки достигает 15ч20%, тогда как при окислении пропана – алкана, в результате ХП вспышки расходовалось (5% исходного углеводорода, т.е. в ходе ХП окисления циклогексана расход реагентов существенно выше.

Влияние состава реагирующей смеси на характеристики ХП изучалось при постоянной начальной температуре в реакторе $T_{\text{реак}} = 251^\circ\text{C}$ и различных соотношениях $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2$. Давление циклогексана было постоянным: в одном случае $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}=20$, а в другом – 12 Torr. В первом случае при малых содержаниях кислорода – $\text{RH}:\text{O}_2=1:0.5$ наблюдается вспышка с одним пиком ΔT , характеризуемым резким подъемом и медленным спадом температуры. С увеличением содержания кислорода возрастает число пиков и их интенсивность. При $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1.6$ достигаются предельные значения по ΔT , которые с дальнейшим увеличением содержания кислорода остаются постоянными. При малом исходном давлении циклогексана

12 *Torr* при всех содержаниях кислорода наблюдаются единичные пики (T , которые, как и в первом случае, достигают предельного значения с увеличением содержания кислорода и далее остаются постоянными. График зависимости ΔT от содержания кислорода в реагирующей смеси приводится на рис. 6 (кр. 1). Полученные результаты показывают, что характеристики ХП вспышек меняются с расходом одного из компонентов в реагирующей смеси.

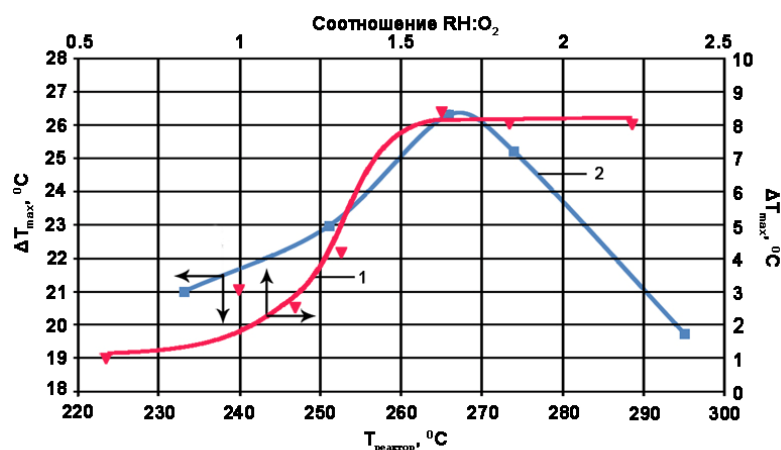


Рис. 6. Зависимость максимальных разогревов ΔT_{max} смеси от исходной температуры в реакторе. $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$; $P_{\text{смеси}}=140 \text{ Torr}$ [38].

Температурная зависимость максимальных разогревов (T_{max} при различных начальных температурах в реакторе ($P_{\text{исх}} = 140 \text{ Torr}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2=1:1$) приводится на том же рис. 6 (кр. 2). ХП вспышки для данной смеси во всем интервале температур характеризуются единичным пиком (T). Как видно из данных по температурной зависимости разогревов ХП вспышек, с увеличением начальной температуры интенсивность саморазогрева (T увеличивается, достигая максимальных значений при 265°C , затем с дальнейшим повышением температуры уменьшается. Эти результаты показывают, что и в случае ХП циклогексана также наблюдается явление отрицательного температурного коэффициента, характерное для окисления и ХП алканов и алкенов, что свидетельствует об общности механизма явления ХП разных классов углеводородов.

Таким образом, явление ХП при окислении циклогексана в феноменологическом аспекте во многом идентично ХП алканов и алкенов. Однако они отличаются тем, что возникают при более низких температурах и давлениях, что может быть связано с активностью разветвляющего цепи промежуточного продукта. Кроме того, ХП циклогексана при определенных параметрах характеризуются последовательными, накладывающимися друг на друга пиками ΔT в рамках одной вспышки. Очень важным обстоятельством является

также то, что ХП окисление циклогексана протекает с раскрытием кольца и образованием продуктов с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде.

Полученные результаты по ХП циклогексана поднимают ряд вопросов, требующих подробных кинетических исследований, включая исследования на уровне кинетики свободных радикалов. Установление детального механизма ХП циклогексана, наряду с данными по ХП алканов и алкенов, позволит разработать общую концепцию ХП превращения углеводородов различных классов и на такой теоретической основе подойти к решению практически важных проблем.

II. Сопряженные процессы химических превращений под воздействием цепных газофазных реакций

Цепные реакции являются активной газовой средой с высокими концентрациями свободных радикалов – частиц с наиболее высокой химической активностью (со свободной валентностью). Естественно, что свободные радикалы могут реагировать с молекулами различных соединений, введенных в среду данной цепной реакции, если энергии связей в этих соединениях не превосходят энергии связей в молекулах реагентов основной цепной реакции. Более того, соединения, введенные в среду цепной реакции, могут стать полноценными участниками цепного процесса, если в результате их взаимодействия могут образоваться новые радикалы, обладающие достаточно высокой химической активностью, способные участвовать в развитии цепей. В результате реализуется сопряженный цепной процесс.

Новый подход вначале был применен для осуществления превращений твердофазных неорганических соединений. Результаты этих исследований в обобщенном виде приводятся в работах [13, 14], в которых рассмотрены также теоретические предпосылки возможности осуществления таких процессов. Так, например, под воздействием цепных реакций удастся осуществлять процессы восстановления сульфидов и оксидов металлов, хлорирования оксидов металлов, превращения солей металлов вплоть до восстановления металлов и т.д. [13, 14].

а) Окисление SO_2 в SO_3 в среде реакции окисления метана пероксидными радикалами RO_2 и HO_2 . Установление возможности окисления SO_2 в SO_3 свободными радикалами, без применения специальных катализаторов, представляет определенный интерес с точки зрения химии свободных радикалов, а также для осуществления превращения SO_2 в SO_3 (легко улавливаемый оксид серы) в практических целях. Диоксид серы содержится в отходящих газах тепловых электростанций и металлургических производств. Изучение реакций атомов и свободных радикалов с оксидами серы имеет прямое отношение к химии процессов высокотемпературного горения газов, содержащих соединения серы в виде примесей [39-41]. В работе [16] было установлено двоякое воздействие SO_2 на окисление пропана в режиме холодных пламен: при низких температурах добавки SO_2 замедляют

процесс, уменьшая интенсивность и число ХП вспышек, а с повышением температуры оказывают ускоряющее воздействие, и в продуктах реакции обнаруживается серный ангидрид.

Подробные кинетические исследования проведены на примере окисления метана с различным содержанием SO_2 , добавленную в реагирующую смесь [17,19-21,43]. Экспериментальные данные, полученные при двух температурах (455 и 513°C) в статичных условиях, показывают, что добавки SO_2 ускоряют процесс и оказывают влияние на кинетику продуктов реакции и их выход (рис. 7). Реализуется сопряженный процесс. Оказывая столь существенное влияние на процесс добавки SO_2 , тем не менее, не расходуется в заметных количествах (в пределах чувствительности хроматографического анализа). Однако на начальных стадиях в продуктах реакции в незначительных количествах обнаруживается SO_3 – продукт окисления SO_2 [17, 43].

Эксперименты, проведенные в проточных условиях при малых временах контакта, позволили изучить кинетику накопления SO_3 (рис.8). Концентрация SO_3 проходит через максимум при малых временах контакта, т.е. на начальных стадиях сопряженного процесса. Исходя из того, что при этом, как в статических условиях протекания процесса, заметного расхода SO_2 не наблюдается, можно заключить, что по ходу процесса SO_3 образуется и вновь расходуется, восстанавливаясь в SO_2 и оказывая ускоряющее воздействие на всем протяжении развития процесса.

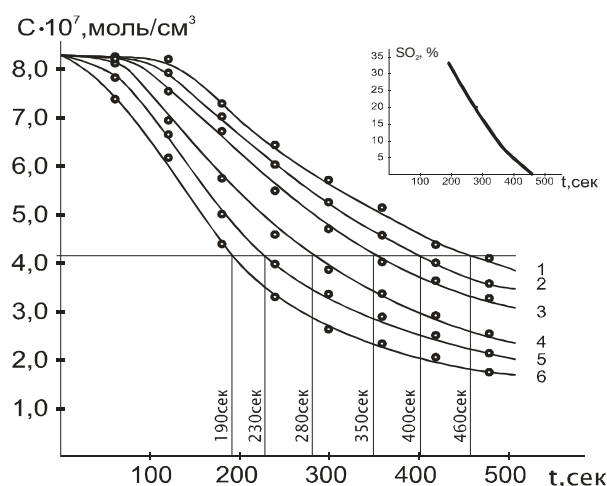
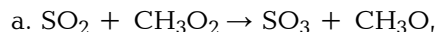
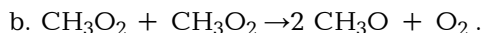


Рис. 7. Кинетика расхода метана для смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 1:2$, при $P_{\text{исх}} = 117 \text{ Torr}$, $T = 513^\circ\text{C}$, (1) – без добавок SO_2 ; с добавками SO_2 к исходной смеси (2)– 5%; (3) – 10%; (4) – 20%; (5) – 26,8% и (6) – 33%. На оси абсцисс отмечены времена достижения расхода 50% метана для различных добавок SO_2 . В верхнем углу рисунка приведена зависимость этого времени от добавок SO_2 [43].

Анализ наблюдаемых фактов и закономерностей на основе механизма окисления метана позволил прийти к следующим выводам: SO_2 окисляется в SO_3 по реакции:



образуя наряду с SO_3 активный радикал CH_3O , который ответственен за дальнейшее развитие цепей и который образуется (согласно механизму окисления метана) в нелинейной реакции взаимодействия радикалов CH_3O_2 друг с другом:



Эта реакция является лимитирующей стадией развития цепей при окислении метана.

В периоде индукции процесса, когда концентрации радикалов низкие и скорость реакции (b) низкая, реакция (a) может превалировать и способствовать развитию процесса. Действительно, сравнение характерных времен этих двух реакций для разных концентраций пероксидных радикалов может подтвердить этот вывод.

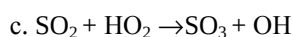
$$\text{Для реакции (a) } \tau_a = \frac{1}{K_a(SO_2)}, \text{ а для реакции (b) } \tau_b = \frac{1}{K_b(RO_2)}.$$

Для константы скорости реакции (b) принято значение $K_b \sim 10^{-13} \text{ см}^3$ [44]. Для константы скорости реакции (a) нет достоверных данных, однако часто предполагается

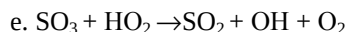
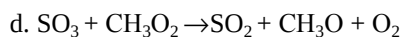
$$\text{значение } K_a \geq 10^{-18} \text{ см}^3. \text{ Тогда } \tau_a = \frac{1}{10^{-18}(SO_2)}, \tau_b = \frac{1}{10^{-13}(RO_2)}.$$

Не трудно увидеть, что $\tau_a = \tau_b$, т.е. реакции (a) и (b) могут иметь соизмеримый вклад в генерацию радикалов CH_3O из радикалов CH_3O_2 при концентрациях $(SO_2) = 10^{18} \text{ част} \cdot \text{см}^3$ (т.е. при содержании SO_2 в реагирующей смеси в несколько процентов), когда концентрация пероксидных радикалов достигает величины $(RO_2) = 10^{13} \text{ част} \cdot \text{см}^3$. Однако следует отметить, что концентрации $(RO_2) \sim 10^{13} \text{ см}^3$ достигаются в развившейся реакции, в области максимальных скоростей. При более низких концентрациях (RO_2) , т.е. в периоде индукции эти концентрации на порядки ниже. Поэтому в начале процесса $\tau_a < \tau_b$, иначе говоря, реакция (a) будет преобладать и оказывать существенное влияние на процесс, сокращая период индукции на начальных стадиях, и продолжать способствовать развитию процесса на его последующих стадиях.

Наряду с реакцией (a) SO_2 может реагировать также с радикалами HO_2 , которые образуются в реакции окисления метана:

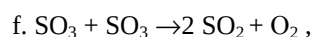


с такой же константой скорости, что и в реакции (a). Для объяснения факта прохождения концентрации SO_3 через максимум было предположено, что SO_3 может восстановиться вновь до SO_2 в реакциях с теми же радикалами:



Можно отметить, что в работе [45] было показано, что SO_3 действительно восстанавливается в SO_2 в среде цепной реакции окисления метанола, очевидно, с участием свободных радикалов.

Кинетическое моделирование механизма окисления метана, включающего 43 элементарных реакций, дополненного реакциями SO_2 и SO_3 , приведенными выше, показало, что при определенных значениях констант скоростей реакций (а), (с), (d), (е) можно объяснить наблюдаемую на опыте кинетику накопления SO_3 (рис. 8, кр. 2) [20]. Расчеты проводились при условии, что максимальная концентрация SO_3 должна быть близка к экспериментально полученной. В расчетах дополнительно рассмотрена также другая предполагаемая реакция расхода SO_3 :



которая также может быть причиной уменьшения концентрации SO_3 и которая по сути является обратной реакцией окисления SO_2 молекулярным кислородом.

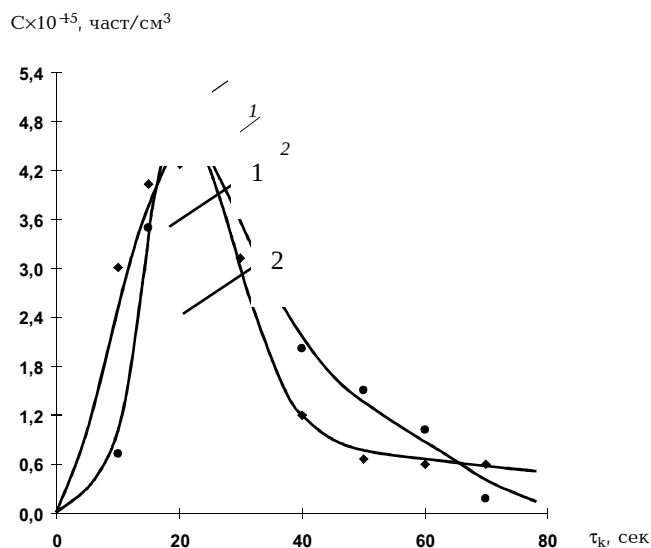


Рис. 8. Кинетика накопления SO_3 при окислении смеси $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=1:1:0,2:0,2$; (1) – экспериментально установленная зависимость; (2) – полученная расчетным путем для значений констант скоростей реакций (2)÷(5): $K_2=10^{-17}$, $K_3=10^{-16}$, $K_4=10^{-14}$, $K_5=10^{-15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [43].

6. Превращение SO_2 в среде цепной реакции окисления водорода. В реакции окисления метана участвуют два пероксидных радикала – CH_3O_2 и HO_2 . Естественно, важно было установить роль каждого в окислении SO_2 . С этой целью окисление SO_2 изучалось и в среде окисления водорода, над вторым пределом самовоспламенения, где основными центрами являются радикалы HO_2 [19, 22, 42, 43]. Было установлено, что добавки SO_2 в стехиометрическую смесь снижают верхний предел самовоспламенения, оказывая роль

третьей частицы в реакции $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ эффективнее, чем азот [19]. Однако при этом добавки SO_2 одновременно оказывали ускоряющее воздействие на медленную реакцию окисления водорода над вторым пределом [22, 42]. Медленная реакция с добавками SO_2 изучалась для смесей, богатых водородом ($H_2:O_2=10:6:1$), как в статических, так и струевых условиях. В струевых условиях была получена кинетическая зависимость накопления SO_3 . В этом случае так же, как и в случае окисления метана, кинетическая кривая проходит через максимум, примерно с таким же значением максимальной концентрации SO_3 [22, 46].

Результаты экспериментов показывают, что, как и при окислении метана, заметного расхода SO_2 не наблюдается, а концентрация SO_3 по-прежнему низкая. Эти данные так же, как и в случае окисления метана, были интерпретированы протеканием реакций окисления SO_2 и восстановления SO_3 .

Математическое моделирование окисления водорода проводилось на основе механизма окисления водорода, включающего 16 основных реакций и дополненного реакциями (с), (е) и (f). Расчеты проводились с учетом максимальной концентрации на кинетической кривой накопления SO_3 , полученной экспериментально [22, 43, 46].

Таким образом, совокупность данных по осуществлению сопряженных процессов химического превращения SO_2 под воздействием цепных реакций медленного окисления метана и водорода приводит к выводу, что SO_2 реагирует с пероксидными радикалами CH_3O_2 и HO_2 . Свободная валентность этих радикалов локализована на кислороде, и, следовательно, это обстоятельство способствует передаче атома кислорода диоксиду серы с относительно невысокой энергией активации.

Принципиально важно было изучить цепной процесс окисления водорода с добавками SO_2 в области самовоспламенения, когда в наибольших концентрациях образуются другие радикалы и атомы: OH , H , O [47]. Исходя из этого процесс окисления водорода с добавками SO_2 изучался также при пониженных давлениях – внутри полуострова самовоспламенения. Эксперименты проводились в проточных условиях при трех температурах: 450, 470 и 500°C. Изучались смеси различных составов с различными соотношениями водород-кислород и различным содержанием добавленного SO_2 [22, 48]. Было установлено, что в присутствии добавок сернистого газа при низких давлениях (40 *Torr*) и определенных скоростях газового потока (времени контакта $\tau_k=0,5$ и $1,5$ с) в реакторе устанавливается режим непрерывного пламени. Повышение давления до некоторого предельного значения при том же времени контакта переводит процесс в режим медленной реакции (верхний предел самовоспламенения).

В отличие от режима медленной реакции окисления водорода в режиме стабильных водород-кислородных пламен наблюдается значительный расход добавленного в реагирующую смесь сернистого газа. Экспериментально установленные значения для различных $H_2:O_2:SO_2$ смесей и при различных температурах (450, 470 и 500°C) приводятся в табл. 3. Как видно, наиболее высокий процент превращения наблюдается при наиболее низкой температуре (450°C), достигая ~58%.

Наряду с тем, что в режиме низкотемпературных цепных пламен, в отличие от режима медленной реакции, резко увеличивается процент превращения добавленного в реагирующую смесь сернистого газа, меняется также направление его превращения. В режиме низкотемпературных цепных пламен в продуктах превращения обнаруживается элементарная сера и сероводород – продукты восстановления SO_2 .

Таблица 3

Зависимость расхода SO_2 (%) от температуры для различных смесей

Состав	Температура, °C	Расход SO_2 , %
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=6:1:0.7$	450	39,4
	470	42,4
	500	40,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0.9$	450	–
	470	48,1
	500	45,8
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0.45$	450	47,1
	470	49,0
	500	51,9
$\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2=8:1:0.27$	450	58,3
	470	57,7
	500	–

То, что в среде реакции окисления протекают восстановительные процессы, уже наблюдалось в гетерофазных процессах превращения твердофазных неорганических соединений – оксидов металлов под воздействием цепных газофазных реакций (ВЦР-процессы) [13, 14]. То же самое наблюдалось при высокотемпературном горении водорода [40] и метана [41].

Очевидно, возникающие в цепной реакции определенные атомы и радикалы ведут восстановительный процесс более активно (являются более активными восстановителями), чем сам исходный водород.

Специальные контрольные опыты с добавками SO_2 к водороду при тех же температурах и длительных временах экспозиции показывают, что каких-либо заметных превращений SO_2 не наблюдается.

Вероятно, превращение SO_2 в среде цепной реакции, когда основными радикалами являются не HO_2 , как в медленной реакции, а OH , H и O , может протекать в виде большого числа параллельных и последовательных элементарных реакций, в результате приводящих к восстановительным процессам. Эти результаты могут привести к новым практически важным решениям.

Для надежного кинетического анализа процесса превращения SO_2 в низкотемпературных цепных пламенах водорода численными методами необходимо располагать достоверными количественными характеристиками возможных элементарных реакций с участием предполагаемых стабильных и лабильных соединений серы. Определенные данные по константам таких реакций приводятся в [41, 49-54]. Однако, к сожалению, они не охватывают весь спектр возможных реакций. Тем не менее, необходимость исследований по моделированию этих сложных процессов становится весьма актуальной и может иметь особую практическую значимость.

Таким образом, цепные газофазные реакции, которые традиционно исследуются для установления их детального механизма, а, следовательно, и управления ими на практике, могут служить активной средой для осуществления радикально-цепных сопряженных процессов превращения неорганических соединений и, в частности, оксидов серы. Полученные результаты ставят новые вопросы о возможных газофазных реакциях этих оксидов с различными атомами и свободными радикалами, заполняя пробелы в химии неорганических соединений. Наряду с этим проявляются новые пути полезного использования и улавливания оксидов серы, содержащихся в отходящих промышленных газах. Суммируя результаты, изложенные в данной статье, можно прийти к выводу, что цепные газофазные реакции, их изучение как с теоретической, так и с практической точек зрения, получает все большую актуальность для создания научных основ новых высокоэффективных промышленных процессов химического превращения.

ԳԱՋԱՖԱԶ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ: ԱՐԴԻ ՊՐՈԲԼԵՄՆԵՐ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Հոդվածում ամփոփված են զազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ասպարեզում ՀՀ ԳԱԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտում վերջին տարիներին կատարված հետազոտությունների արդյունքները, որոնք ուղղված են գործնական կարևորություն ունեցող այնպիսի հարցերի լուծմանը, ինչպիսիք են՝ բնական գազի անմիջական օքսիդացման եղանակով մեթանոլի փոխարկման պրոցեսի ընտրողականության բարձրացումը, ցիկլիկ ածխաջրածինների՝ մասնավորապես տարբեր ածխաջրածնային վառելանյութերում պարունակվող ցիկլոհեքսանի սառը բոցերի առանձնահատկությունների հետազոտումը, որոնցով պայմանավորված է վառելանյութերի այրման խորությունը և ինտենսիվությունը, ածխաջրածինների և ջրածնի շղթայական ռեակցիա-

ների ազդեցությամբ SO_2 -ից SO_3 -ի և տարրական ծծմբի փոխարկման գույքորդված պրոցեսների իրականացումը:

Քննարկվող հետազոտությունների արդյունքները կարող են հետագա գործնական մշակումների հիմք հանդիսանալ բնական ածխաջրածնային հումքի վերամշակման, արդյունաբերական պրոցեսների ստեղծման և ջերմային էլեկտրակայաններից ու մետալուրգիական արդյունաբերությունից արտանետվող ծծմբային գազի՝ SO_2 -ի, կորզման և վնասագերծման բնապահպանական պրոբլեմների լուծման համար:

THE CHAIN GAS PHASE REACTIONS. THE PRESENT PROBLEMS

A. A. MANTASHYAN

The results of investigations of chain gas phase reactions which are directed for solving practically important problems have been carried out in the Institute of Chemical Physics NAS RA during last years are discussed, such as:

The problem of increasing methanol formation selectivity in the direct natural gas oxidation process;

The peculiarities of cool flame of cyclic hydrocarbons, particularly cyclohexane, which are containing in the different kinds of fuel. The influence of cool flame on intensity and full consumption of fuels burning.

Conjugated processes of SO_2 conversion to SO_3 and sulfur under effect of hydrocarbon and hydrogen oxidation chain gas phase reactions.

The results of discussed investigations can be served as a basis for the developing of industrial processes for conversion natural hydrocarbon raw materials and also the ecological problems of utilization of SO_2 gas ejected from thermoelectric power stations and metallurgical plants.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
- [2] *Манташян А.А.* // Хим.физика, 1996, т.15, № 4, с.75.
- [3] *Mantashyan A.A.* // Proc. 25-th Sympos. on Combust. Pittsburg: The Combust. Institute, 1994, p.927.
- [4] *Mantashyan A.A.* // Combust. and Flame, 1998, v.11, № 1/2, p.261.
- [5] *Carlier M., Sochet L.R.* // Combust. and Flame, 1978, v.33, № 1, p.60.
- [6] *Ксандопуло Г.И.* Химия пламени. М., Химия, 1980.
- [7] *Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В.* Химия газофазного горения. М., Химия, 1987.
- [8] *Pitz W.J., Westbrook C.K.* // Combust. and Flame, 1986, v.63, p.113.
- [9] *Wilk R.D., Pitz W.J., Westbrook C.K., Cernansky N.P.* // Western State Section. Pullman, Washington: Combust. Institute, 1989, p.1.
- [10] *Laskin A., Wang H., Law C.K.* // Intern. Chem. Kinet, 2000, v.32, p.589.
- [11] *Манташян А.А., Саркисян Л.А.* // Химическая физика, 2000, т.19, № 2, с.115.
- [12] *Веденеев В.И., Карнаух А.А., Манташян А.А. Тейтельбойм М.А.* // Кинетика и катализ, 1990, т.31, № 1, с.8.
- [13] *Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1997, т. 38, №5, с. 671.
- [14] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2000, т. 19, №11, с. 83.
- [15] *Манташян А.А., Демирчян Р.А., Вардересян Г.Ц., Сиракянян М.А., Гюльзаян А.А.* А.с. 1281510. СССР // Б.И. 1986.
- [16] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т.21, №11, с.33.
- [17] *Манташян А.А., Аветисян А.М., Макарян Э.М.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, № 3, с.5.
- [18] *Аветисян А.М., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 1-2, с.26.
- [19] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 1-2, с.18.
- [20] *Аветисян А.М.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 3, с.5.
- [21] *Аветисян А.М.* Автореф. дисс. "Влияние диоксида серы на окисление метана и его химическое превращение в цепном сопряженном процессе" канд. хим. наук, Ереван, 2006.
- [22] *Микаелян А.Ж.* Автореф. дисс. "Сопряженный процесс химического превращения диоксида серы под воздействием цепной реакции окисления водорода" канд. хим. наук, Ереван, 2006.
- [23] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1948.
- [24] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. АН СССР, М., 1960.
- [25] *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. 2-ое изд., перевод с англ., М., Мир, 1968.
- [26] *Манташян А.А., Бейбутян М.А., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1972, т.202, № 1, с.120.
- [27] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Журнал физической химии, 1978, т.51, №2, с.341.
- [28] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D.* // Combust. and Flame, 1981, v.43, p.221.
- [29] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2003, т.56, № 4, с.112.
- [30] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, № 4, с.7.
- [31] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Химическая физика, 2005, т.24, № 8, с.61.
- [32] *Манташян А.А., Маркарян Э.Р.* // Хим. ж. Армении, 2005, т.58, № 1-2, с.5.
- [33] *Маркарян Э.Р.* Автореф. дисс. "Кинетические особенности окислительного превращения природного газа в присутствии добавок углеводородов" канд. хим. наук, Ереван, 2005.
- [34] *Манташян А.А., Хачатурян Н.Р.* // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, № 4, с. 852.
- [35] *Гукасян П.С., Манташян А.А., Саядян Р.А.* // Физика горения и взрыва, 1976, т.12, № 5, с.789.

- [36] *Манташян А.А., Гукасян П.С.* // ДАН СССР, 1977, т.234, № 2, с.379.
- [37] *Bonner B.H., Tipper C.F.H.* // The Combustion Institute. Pittsburgh, Pennsylvania, 1965, p.145.
- [38] *Манташян А.А., Шагинян Ш.Э.* //Хим. ж. Армении, 2007, т.60, № 4, с. 843.
- [39] *Kallend A.S.* //Combust. and Flame, 1972, v.19, p.227.
- [40] *Zachariah M.R., Smith O.J.* // Combust. and Flame, 1987, v.69, p.125.
- [41] *Halstead C.F., Jenkins D.R.* // Trans. Faraday Soc., 1969, v.65, p.3013.
- [42] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, № 1, с.3.
- [43] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2007, т.26, № 9, с.43.
- [44] *Parkes* //Intern.J.Chem.Kinet, 1997, v.9, p.451.
- [45] *Lyon R.K., Cole J.A., Kramlich J.C., Chen.S.L.* // Combust. and Flame, 1990, v.81, p.30.
- [46] *Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, № 2, с.15.
- [47] *Балахнин В.П., Гершензон Ю.М., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1966, т.170, с.1117.
- [48] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, № 2, с.8.
- [49] *Fenimore C.P., Jones G. W.* // J.Chem.Phys., 1965, v.69, p.3593.
- [50] *Wendt J.O.L., Wortan E.C., Corley T.L.* // Combust. and Flame, 1983, v.49, p.261.
- [51] *Muller C.H., Schoefield K., Steinberg M., Broida H.P.* // 17-th Intern.Combust. Symposium, 1979, p.867.
- [52] *Schoefield K.* // J.Phys.Chem.Ref. Data, 1973, v.2, p.25.
- [53] *Westenberg A.A., deHaas N.* // J.Chem.Phys, 1978, v.59, p.6685.
- [54] *Арутюнов В.С.* // Успехи химии, 1992, т.61, №11, с.2078.