

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211 + 542.945.27

СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОДОРОДА

А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П.Севака, 5/2
E-mail: adolph@ichph.sci.am

Поступило 2 VIII 2013

Рассмотрены сопряженные процессы превращения диоксида серы SO_2 под воздействием цепных реакций окисления углеводородов и водорода. Установлено, что в режиме медленного окисления водорода (при давлениях над вторым пределом самовоспламенения), а также окисления метана и пропана, когда ведущими активными центрами являются пероксидные радикалы, SO_2 окисляется в SO_3 . Вместе с тем при окислении водорода при более низких давлениях (в области параметров самовоспламенения водород-кислородных смесей), когда ведущими активными центрами в цепной реакции являются атомы водорода, диоксид серы восстанавливается с образованием элементарной серы. При осуществлении процесса в проточном режиме наблюдается новое явление – непрерывное диффузионное пламя в присутствии SO_2 переходит в режим «прерывистые пламена».

Полученные результаты по превращению SO_2 с формально-кинетических позиций можно определить как сопряженные реакции окисления $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ и восстановления $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ диоксида серы при условии протекания реакций окисления углеводородов и водорода. В действительности же это сложные радикально-цепные процессы превращения SO_2 с участием различных свободных радикалов, процессы, которые в формализованном виде могут быть представлены как реакции взаимодействия SO_2 с молекулярным кислородом или водородом, при условии протекания других окислительных процессов.

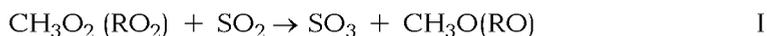
Рис. 4, библиографических ссылок 20.

Возможность осуществления сопряженных процессов химического превращения неорганических соединений под воздействием цепных

реакций была показана на примерах превращений твердофазных соединений сульфидов и оксидов металлов [1-4]. Параметрический анализ условий, при которых может быть реализовано протекание таких сложных процессов, выполнен в работах [3,4].

Превращения газообразных неорганических соединений под воздействием цепных реакций были осуществлены на примере диоксида серы [5-6]. Показано, что диоксид серы SO_2 в среде медленного окисления метана и пропана [5-7], а также медленного окисления водорода (над вторым пределом самовоспламенения) окисляется в SO_3 . Между тем, при $T=400-500^\circ C$ диоксид серы молекулярным кислородом не окисляется [8].

Окисление в этих процессах имеет место в результате реакций взаимодействия SO_2 с пероксидными радикалами, возникающими в процессах медленного окисления углеводородов и водорода. При окислении углеводородов это – алкилпероксидные радикалы RO_2 (CH_3O_2 и $C_3H_7O_2$) и радикалы HO_2 , а при медленном окислении водорода – радикалы HO_2 . Пероксидные радикалы со свободной валентностью на кислороде при взаимодействии с SO_2 передают атом кислорода молекуле диоксида, окисляя ее в SO_3 :



Иная картина наблюдается при осуществлении реакции окисления водорода при тех же температурах ($470-500^\circ C$), однако при более низких давлениях – в области самовоспламенения водород-кислородных смесей. В этих условиях ведущими активными центрами являются атомы Н и О, а также радикалы OH , а не пероксидные радикалы HO_2 . При этих параметрах водород-кислородные смеси в проточных условиях реагируют в режиме низкотемпературного пламени, и добавки диоксида серы подвергаются химическому превращению с образованием элементарной серы [9,10]. Вместе с тем при определенных давлениях и скоростях прохождения реагирующей газовой смеси через реактор, т.е. при определенных временах контакта, наблюдается новое явление – горение в режиме непрерывного пламени переходит в режим "прерывистых пламен" [9,10] (как это названо авторами этих работ). Особо следует отметить также, что при этих температурах диоксид серы в среде водорода в отсутствие кислорода не реагирует с образованием элементарной серы.

Отмеченные выше реакции химического превращения диоксида серы под воздействием цепных реакций с формально-кинетических позиций могут быть рассмотрены как сопряженные реакции, протекающие на молекулярном уровне. Формально можно утверждать, что реакция окисления диоксида серы в серный ангидрид



реализуется при условии протекания другой реакции, например, реакции окисления метана



или реакции медленного окисления водорода

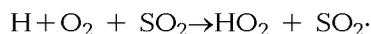


В другом случае — реакция восстановления серы из диоксида



реализуется при условии протекания той же реакции окисления водорода (с), но при еще более низких давлениях, в области самовоспламенения водород-кислородных смесей.

Однако рассмотренные с формально-кинетических позиций "сопряженные реакции" химического превращения диоксида серы в двух отмеченных направлениях, в действительности, являются сложными сопряженными радикально-цепными процессами, в которых превращения диоксида серы в том или другом направлении протекают с участием атомов и свободных радикалов. Изучение кинетики и механизма этих процессов представляет самостоятельный интерес не только с позиций теории химического превращения, но и осуществления их в практических целях. Например, важной экологической проблемой является улавливание и превращение SO_2 в полезные продукты из выбрасываемых в атмосферу отходящих газов металлургических производств и тепловых станций. Кроме того, практически важной задачей является также установление механизма воздействия оксидов серы на динамику и эффективность процессов горения различного вида топлив. Очевидно, диоксид серы может принимать участие в процессе горения, взаимодействуя с атомами и свободными радикалами, которые в процессах горения играют важную роль. Оксиды серы в этих процессах образуются непосредственно в процессе горения из примесей в топливе серосодержащих соединений. Этому практически важному вопросу посвящено много работ, результаты которых в обобщенном виде рассмотрены в [11]. Как правило, авторы в этих работах отмечают замедляющее воздействие добавок SO_2 на процессы горения. Показано также, что добавки SO_2 в водород-кислородные смеси снижают верхний предел самовоспламенения по давлению [12], выступая в роли эффективной третьей частицы в тримолекулярной реакции перевода активного центра H в малоактивный радикал HO_2 :

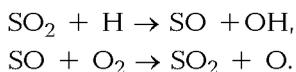


В процессах горения различных топлив SO_2 может выступать в качестве ингибитора, также присоединя атомы и радикалы, способствуя рекомбинации этих активных центров. Ингибирующее воздействие SO_2 на процессы горения, как отмечают авторы работ [13], можно связать также с реакцией



расходующий бирадикал O , который мог обеспечить развитие процесса разветвления цепей.

Следует отметить, что, наряду с ингибирующим влиянием SO_2 на процессы горения, в определенных случаях наблюдается также промотирующее воздействие этой частицы на развитие процесса. Например, в работе [11] установлено ускоряющее влияние SO_2 на окисление CO . Этот эффект авторы связывают с протеканием реакций:



SO_2 оказывает также ускоряющее воздействие на цепные реакции окисления углеводородов и водорода. Отмеченные выше исследования по химическому превращению SO_2 в среде цепных реакций медленного окисления метана и водорода [5-8] показывают, что SO_2 , окисляясь в SO_3 , ускоряет цепные процессы окисления как метана, так и водорода.

На рис. 1 приводятся кинетические кривые расхода метана в реакции окисления метана в присутствии и в отсутствие добавок SO_2 , а на рис. 2 — кинетические кривые изменения давления в реакции медленного окисления водорода с добавками и без добавок SO_2 . Это ускоряющее воздействие SO_2 в том и другом случаях связано с тем, что пероксидные радикалы, реагируя с SO_2 по реакциям (I) и (II), переходят в более активные радикалы RO и OH , которые являются основными активными центрами, ответственными за развитие цепей. В результате ускоряются сами цепные реакции, а следовательно, и сопряженный процесс в целом.

Однако в той же реакции окисления водорода в области давлений ниже второго предела самовоспламенения, очевидно, протекают другие химические реакции превращения SO_2 . Диоксид серы в этих условиях, как было отмечено выше, превращается с образованием серы в результате уже других элементарных реакций с участием других активных центров — атомов водорода. Очевидно, именно в результате этих реакций процесс цепного низкотемпературного пламени переходит в режим «прерывистых пламен» [9,10].

Если цепная реакция превращения водород-кислородных смесей в пламенном режиме охватывает весь диапазон давлений, определяющий область самовоспламенения, то горение в режиме «прерывистых пла-

мен» начинается с давлений $P \sim 15-20 \text{ Torr}$, т.е. при давлениях несколько выше нижнего предела самовоспламенения, и ограничивается давлениями $P \sim 50-80 \text{ Torr}$. Между тем, верхний предел самовоспламенения водород-кислородных смесей значительно превышает эти давления, достигая значений $P \sim 200 \text{ Torr}$.

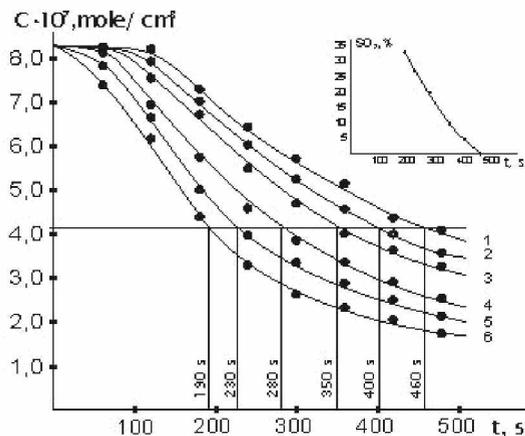


Рис.1. Кинетика расхода метана для смеси $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 2$, при $P_{\text{исх}} = 117 \text{ Torr}$, $T = 513^\circ\text{C}$: (1) – без добавок SO_2 ; с добавками SO_2 : (2) – 5%; (3) – 10%; (4) – 20%; (5) – 26.8%; (6) – 33%. На оси абсцисс отмечены времена расхода 50% метана для различных добавок SO_2 . В верхнем углу рисунка приведен график изменения этих времен в зависимости от содержания SO_2 в реагирующей смеси, по данным [5].

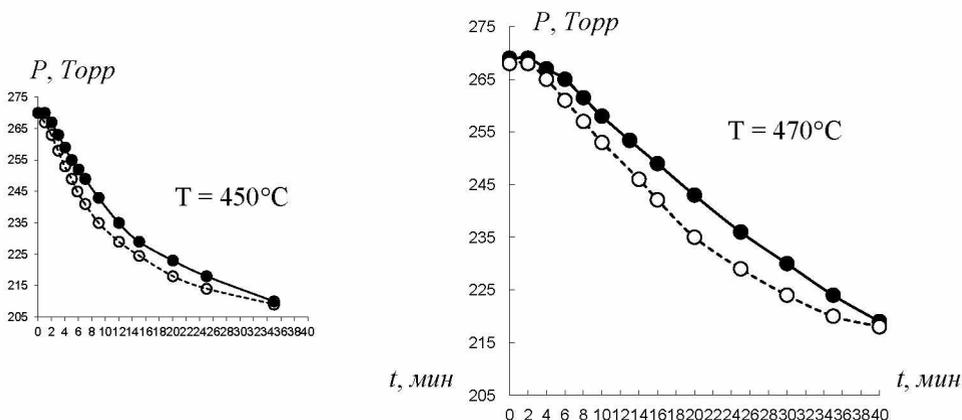
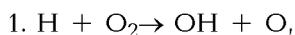


Рис. 2. Кинетика изменения давления реагирующей смеси состава $\text{H}_2 : \text{O}_2 = 6 : 1$ с добавками 10% SO_2 – сплошная линия и без добавок – пунктирная линия, $T_1 = 450^\circ\text{C}$ и $T_2 = 470^\circ\text{C}$, по данным [20].

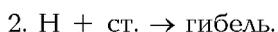
Интересно отметить при этом, что с повышением температуры нижний предел появления «прерывистых пламен» повышается и описыв-

вается экспонентой с положительным показателем $\exp(\Delta E/RT)$, в то время как нижний предел самовоспламенения водород-кислородных смесей, не содержащих добавок SO_2 , с повышением температуры понижается и определяется экспонентой с отрицательным показателем. Отсюда очевидно, что причины, приводящие к предельным явлениям возникновения самовоспламенений водород-кислородных смесей и возникновения режима «прерывистых пламен», разные. Очевидно также, что это отличие связано с химизмом превращения SO_2 в водород-кислородных смесях. Можно утверждать, что превращение SO_2 в этих условиях вызвано взаимодействием диоксида серы с атомами водорода, возникающими в наиболее высоких концентрациях в процессе окисления водорода.

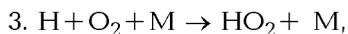
Как известно, в цепной реакции окисления водорода при низких давлениях в области самовоспламенения атомы водорода вступают либо в реакцию разветвления



либо погибают на стенке реактора, обрывая реакционные цепи:

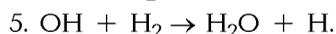
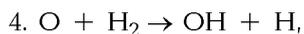


С повышением давления атомы водорода могут погибать также, реагируя с кислородом по тримолекулярной реакции:



переходя в малоактивные радикалы HO_2 .

Конкуренцией реакции (1) с реакциями (2) и (3) определяются нижний и верхний пределы самовоспламенения водород-кислородных смесей. Кинетическая модель процесса самовоспламенения определяется этими реакциями, а также реакциями продолжения цепи с участием атомов O и радикалов OH , которые возникают в реакции разветвления (1):

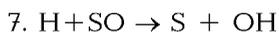


В присутствии SO_2 в конкуренцию с указанными реакциями, определяющими суть процесса самовоспламенения, может вступить также реакция взаимодействия атомов водорода с SO_2 .

Реакцию атомов водорода с SO_2 авторы работ [14-16] рассматривают как реакцию гибели активных центров. Однако, если исходить из факта образования элементарной серы, которое наблюдается в опытах по низкотемпературному горению водород-кислородных смесей с добавками SO_2 [9,10], следует предположить, что должна протекать также реакция



за которой может следовать и реакция



с образованием элементарной серы.

Реакции (6) и (7) могут быть рассмотрены как реакции продолжения цепи в процессе цепного окисления водорода.

Интересной кинетической особенностью модели процесса с учетом реакций (6) и (7) является то, что с актом разветвления цепей (1) теперь будут конкурировать эти реакции продолжения цепи. При условии, если скорости реакций (6) и (7) продолжения цепи с участием атома Н станут соизмеримыми со скоростью разветвления (1), то может сложиться интересная кинетическая ситуация, когда неразветвленная реакция с участием SO_2 будет конкурировать с разветвленным цепным процессом в целом. Это обстоятельство может стать отдельным предметом анализа феноменологических особенностей цепных реакций.

Взаимодействие атомов Н с SO_2 изучалось расчетными методами. В работе [17] методом "Master Equation" рассчитаны константы скоростей взаимодействия атомов Н с SO_2 по различным каналам:

– с образованием HSO_2

$$k = 1.76 \cdot 10^{-15} (T^{1.48}) \exp(-594.6/T);$$

– с образованием HOSO

$$k = 5.18 \cdot 10^{-6} (T^{1.61}) \exp(-3606/T);$$

– для реакции (6) с образованием SO и OH

$$k = 1.12 \cdot 10^{-2} (T^{1.61}) \exp(-15467/T) \text{ см}^3 \cdot \text{част.}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Энергии активации даны в *ккал/моль*.

По этим расчетным данным энергия активации реакции (6) должна составляет $E_6 = 30.934$ *ккал/моль*. Как известно, реакция (1), ответственная за разветвления цепей и с которой должна конкурировать реакция (6), требует меньшую энергию активации – $E_1 = 15-16$ *ккал/моль* и эндотермична ($\Delta H_1 = 16$ *ккал/моль*). Реакция (6) более эндотермична – $\Delta H_6 = 29,35$ *ккал/моль* [18], и поэтому, естественно, должна протекать с большей энергией активации. Реакция (7) менее эндотермична – $\Delta H_7 = 22.43$ *ккал/моль* и, очевидно, должна протекать с меньшей энергией активации, чем реакция (6), и поэтому не будет лимитировать развитие цепей.

Таким образом, для кинетического анализа разветвленно-цепного процесса превращения водород-кислородных смесей в упрощенную модель, состоящую из реакций (1)-(5), необходимо будет включить реакции (6) и (7), которые по сути являются такими же реакциями продолжения цепей, что и реакции (4) и (5).

Анализ модели реакций (1)-(7), как и модели без реакций (6) и (7) в квазистационарном приближении решения дифференциальных уравнений, приводит к одному и тому же уравнению для ведущего активного центра:

$$dH/dt = W_0 + 2k_1(O_2)(H) - k_2(H) \quad (A)$$

Из полученного выражения следует, что добавки SO_2 не должны влиять на нижний предел самовоспламенения и динамику развития процесса в целом.

Если предположить, что SO_2 уводит атомы водорода по бимолекулярной реакции



с образованием малоактивной частицы HSO_2 , обрывая цепи, тогда нижний предел самовоспламенения должен повыситься. Дифференциальное уравнение изменения концентрации атомов водорода для модели цепного самовоспламенения с учетом гибели активных центров по реакции (8) теперь примет вид:

$$dH/dt = W_0 + 2k_1(O_2)(H) - k_2(H) - k_8(H)(SO_2). \quad (B)$$

Предел самовоспламенения в этом случае определяется условием

$$2k_1(O_2)(H) = k_2(H) + k_8(H)(SO_2)$$

или

$$(O_2)_{\text{пред}} = [k_2 + k_8(SO_2)]/2k_1.$$

Таким образом, предельное давление кислорода, необходимое для самовоспламенения, теперь будет выше, чем для смесей без добавок SO_2 на величину $k_8(SO_2)$.

Если $k_2 \gg k_8(SO_2)$, то влияния SO_2 на предельное давление кислорода не будет наблюдаться, и последнее определится соотношением

$$(O_2)_{\text{пред}} = k_2/2k_1,$$

которое вытекает также из уравнения (A).

Повышение предельного давления будет наблюдаться, когда $k_8(SO_2) > k_2$, и тем существеннее, чем больше превышает $k_8(SO_2)$ величину k_2 .

Для изучения динамики развития цепного самовоспламенения водород-кислородных смесей в присутствии и в отсутствие добавок SO_2 была разработана специальная методика регистрации динамики светоизлучений, сопровождающих процесс самовоспламенения. Методика регистрации светоизлучения с помощью светочувствительного приемника позволяла производить запись на компьютере с бегущей шкалой времени. Зафиксированный сигнал можно было развернуть по координатам «ин-

тенсивность – время». Время от начала появления световой вспышки до достижения максимальной ее интенсивности рассматривалось как время развития процесса воспламенения. Время фиксировалось компьютером с точностью до сотых долей секунды. На рис. 3-4 приводятся пики световых вспышек, полученные в опытах, как в статических условиях, так и в режиме «прерывистых пламен» для смеси без добавок и с добавками SO_2 . Отличия во временах развития процесса в этих трех случаях находятся в пределах, обусловленных воспроизводимостью измерений. Эти небольшие изменения в разных опытах связаны с изменением состояния стенок реактора, на которых имеет место обрыв цепей по реакции (2). Время развития процесса, согласно уравнению Н.Н.Семёнова $W = \text{Ne}^{\Phi t}$ [19], определяется фактором разветвления ϕ и обратно пропорционально его величине $t = 1/\phi$. Фактор разветвления, согласно уравнению (A), для смесей без добавок SO_2 определяется выражением $\phi = 2k_1(\text{O}_2) - k_2$. Отсюда следует, что изменение ϕ может иметь место из-за изменения константы скорости реакции (2) гетерогенной гибели атомов водорода на стенке реактора. Как известно, состояние стенки реактора в определенной мере действительно может изменяться самопроизвольно во времени от опыта к опыту. Очевидно, с этим связан определенный разброс, наблюдаемый в экспериментально определяемых величинах Δt . Однако, если предположить, что атомы водорода реагируют с SO_2 не по реакциям (6) и (7), а по реакции (8), приводя к обрыву цепей наряду с реакцией гетерогенной гибели (2), и процесс описывается уравнением (B), то фактор разветвления теперь будет зависеть также от концентрации диоксида серы в реагирующей смеси:

$$\phi = 2k_1(\text{O}_2) - k_2 - k_8(\text{SO}_2).$$

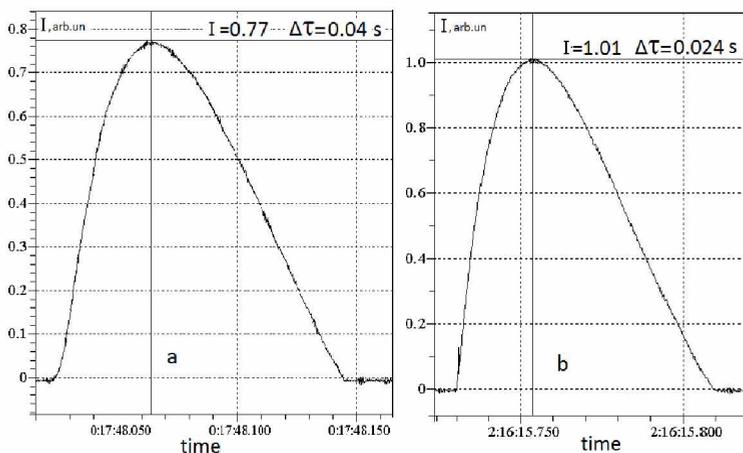


Рис. 3. Динамика развития световых вспышек, сопровождающих самовоспламенение смесей с добавками и без добавок SO_2 : а – $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 10:1:1.5$; б – $\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{SO}_2 : \text{N}_2 = 10:1:1:0.5$; $T = 470^\circ\text{C}$; $P = 2\text{-}3 \text{ Torr}$; $\Delta\tau$ – время развития процесса от начала до достижения максимума свечения; I – интенсивность свечения в относительных единицах.

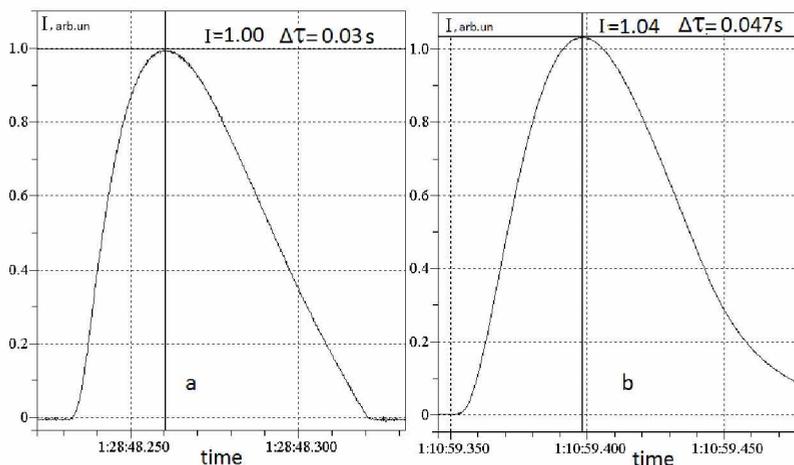


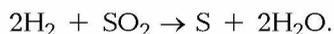
Рис. 4. Динамика развития единичных световых вспышек, возникающих последовательно в режиме "прерывистых пламен" для смесей с различным содержанием SO_2 : *a* – H_2 : O_2 : SO_2 : $\text{N}_2 = 10 : 1 : 1 : 0.5$; *b* – H_2 : O_2 : SO_2 : $\text{N}_2 = 10 : 1 : 0.5 : 1$; $T = 470^\circ\text{C}$; $P = 40 \text{ Torr}$. $\Delta\tau$ – время развития процесса единичной вспышки, I – интенсивность вспышки в относительных единицах.

В этом случае с увеличением содержания SO_2 в реагирующей смеси фактор разветвления ϕ будет уменьшаться, и развитие процесса будет замедляться. Следовательно, будет увеличиваться время достижения максимума свечения.

Приведенные на рис. 4 пики для смесей с разным содержанием SO_2 не подтверждают этот вывод.

Изменения величин $\Delta\tau$ в смесях с разным содержанием SO_2 находятся в пределах возможных изменений, наблюдаемых при переходе от опыта к опыту.

Если считать, что атомы водорода в рассматриваемом процессе действительно реагируют по реакциям (6) и (7) и именно они ответственны за образование элементарной серы, и образовавшиеся при этом два гидроксильных радикала OH прореагируют с двумя молекулами водорода, восстанавливая израсходованные атомы водорода и образуя две молекулы воды, то можно видеть, что брутто-процесс в общем виде может быть представлен следующим образом:



В результате получим записанную при формально-кинетическом подходе реакцию (d) восстановления элементарной серы из диоксида, которая может протекать при условии, если параллельно протекает другая реакция (c). Однако теперь мы должны сказать, что эта реакция окисления водорода должна протекать в области параметров (P, T), соответствующих области самовоспламенения, и ведущими активными центрами в этом цепном процессе являются атомы водорода. Последние

и вступают в реакции взаимодействия с SO_2 , восстанавливая серу. В других условиях — при давлениях и температурах, когда имеет место превращение той же водород-кислородной смеси, однако в режиме медленного протекания цепного процесса, когда ведущими активными центрами являются не атомы водорода, а пероксидные радикалы HO_2 , имеет место не восстановление серы из SO_2 , а окисление диоксида в серный ангидрид SO_3 .

Как мы видим, перечисленные по формально-кинетическим, не раскрывающим сути происходящего формулировкам, рассмотренные сопряженные реакции в действительности являются сложными радикально-цепными процессами, в которых «ведомые» реакции (а) и (д) являются полноценными участниками процесса, и оказывают определенное влияние на развитие «ведущей» — цепной реакции и сопряженного радикально-цепного процесса в целом.

Обобщая с позиций формально-кинетической классификации реакций, можно заключить: сопряженными являются две реакции, протекание одной из которых («ведомой») имеет место при условии протекания другой («ведущей»), но при этом реагент «ведомой» реакции вовлекается в процесс превращения «ведущей» реакции. В результате реализуется совместный процесс превращения с новыми характерными особенностями. Этот экспериментально обоснованный вывод расширяет наши представления о кинетических особенностях и реальном механизме сопряженных реакций. Наряду с этим следует отметить, что сопряженные процессы превращения неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций могут осуществляться целенаправленно и лечь в основу создания новых технологических процессов переработки неорганических соединений.

ԾԾՄԱՐԱՅԻՆ ԳԱԶԻ ԹԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԶՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՇՐՈՒՑՄԱԿԱՆ ՈՒՆԿՅՑԻԱՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Տ. ՄԱՆՌԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ծծմբային գազի՝ SO_2 -ի, փոխարկման զուգորդված պրոցեսները ածխաջրածինների և ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ: Հաստատվել է, որ ջրածնի դանդաղ օքսիդացման (ինքնարոցավառման երկրորդ սահմանից ցածր ճնշումների դեպքում), ինչպես նաև մեթանի և պրոպանի օքսիդացման ռեժիմներում, որտեղ ակտիվ կենտրոններ են հանդիսանում պերօքսիդային ռադիկալները, SO_2 -ը օքսիդանում է մինչև SO_3 : Իրա հետ մեկտեղ, ջրածնի օքսիդացման առավել ցածր ճնշման պայմաններում (ջրածին-թթվածնային խառնուրդների ինքնարոցավառման պարամետրերի տիրույթում), երբ շղթայական ռեակցիայում ակտիվ կենտրոններ են հանդիսանում ջրածնի ատոմները, ծծմբի երկօքսիդը վերականգնվում է՝ առաջացնելով տարրական ծծումբ: Պրոցեսի իրականացման շիֆային պայմաններում դիտվում է նոր երևույթ՝ անընդհատ դիֆուզիոն բոցը SO_2 -ի առկայությամբ անցնում է «ընդհատվող բոցերի» ռեժիմին:

SO₂-ի փոխարկման ստացված արդյունքերը ֆորմալ-կինետիկական տեսակետից կարելի է դիտարկել որպես ծծմբի երկօքսիդի զուգորդված օքսիդացման՝ $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, և վերականգնման՝ $SO_2 + 2H_2 \rightarrow S + 2H_2O$, ռեակցիաներ ամփաշրածինների և ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիաների իրականացման պայմաններում: Իրականում դրանք տարբեր ազատ ռադիկալների մասնակցությամբ SO₂-ի փոխարկման բարդ ռադիկալ-շղթայական պրոցեսներ են, որոնք ֆորմալ տեսքով կարող են ներկայացվել որպես SO₂-ի հետ մոլեկուլային թթվածնի կամ ջրածնի փոխազդեցության ռեակցիաներ, օքսիդացման այլ ռեակցիաների իրականացման պայմաններում:

THE CONJUGATED CHEMICAL TRANSFORMATION OF SULFUR DIOXIDE UNDER THE EFFECT OF HYDROCARBONS AND HYDROGEN OXIDATION CHAIN REACTIONS

A. A. MANTASHYAN

A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: adolph@ichph.sci.am

The conjugated processes of sulfur dioxide (SO₂) conversion under the effect of hydrocarbons and hydrogen oxidation chain reactions are examined. It is established that at chain reactions of slow oxidation of hydrogen (at pressures above the second limit of self-ignition) and oxidation of methane and propane when the leading active centers are peroxide radicals, SO₂ is oxidized to SO₃. However, the oxidation of hydrogen at lower pressures (at the parameters of hydrogen-oxygen mixture self-ignition), when the leading active centers in the chain reaction are not HO₂ radicals but hydrogen atoms, sulfur dioxide is reduced to form elemental sulfur. At the same time in the flow condition a new phenomenon appears – the continuous flame in the presence of SO₂ enters to the "intermittent flames" mode.

The results obtained in the process of SO₂ chemical transformation from the positions of formal kinetics can be defined as the conjugated reactions of the SO₂ oxidation ($2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$) and reduction of elemental sulfur from sulfur dioxide ($SO_2 + 2H_2 \rightarrow S + 2H_2O$), on conditions that the reactions of hydrocarbons and hydrogen oxidation proceed. In reality, this complex radical-chain processes of SO₂ conversion with participation of various free radicals in a formalized manner can be represented as the reaction of SO₂ with molecular oxygen or hydrogen, on conditions that other oxidative chain processes simultaneously proceed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1997, т. 38, №5, с. 671.
- [2] *Mantashyan A.A.* // Kinetic features, in Book «Progress in Combustion and detonation» (Zeldovich Memorial), TORUS PRESS LTD, 2004, p. 251.
- [3] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2000, т. 50, №11, с. 83.
- [4] *Mantashyan A.A.* // Chemical Physics Reports, 2001, v. 19(11), p. 2163.
- [5] *Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.* // Chem. Journal of Armenia, 2006, v. 59, №4, p. 9.
- [6] *Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А.* // Химическая физика, 2002, т. 21, №11, с. 33.

- [7] Манташян А.А. // Химическая физика, 2007, т. 26, №11, с. 26-35.
- [8] Манташян А.А., Микаелян А.Ж. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 3.
- [9] Манташян А.А., Микаелян А.Ж. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 8.
- [10] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Хачатрян С.Р. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №1, с. 27.
- [11] Gimenez-Lopez, J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., Alzneta M.U. // Combustion and Flame, 2011, v. 158, p. 48.
- [12] Webster P., Walsh A.D. // Proc. Combustion Institute, 1965, v.60, p. 463.
- [13] Smith O.J., Wong S.N., Tseregounis, Westbrook, S.K. // Combust. Sci. Technol., 1983, v. 30, p. 241.
- [14] Halsted C.J., Jenkins M.Y. // Trans Faraday Soc., 1969, v. 65, №11, p. 3013.
- [15] Durie R.A., Smith M.E., Johnson G.M. // Combustion and Flame, 1971, v. 17, №2, p. 197.
- [16] Kallend A.S. // Combustion and Flame, 1972, v. 19, №12, p. 227.
- [17] Huges K.J., Beliz M.A. Pilling M.J., Robertson S.H. Proc. 29th International Symposium on Combustion (The Combustion Institute, Pittsburg) 2002, p. 2431.
- [18] Молекулярные постоянные неорганических соединений. / Справочник под ред. К.С. Краснова, Л., Химия, 1979.
- [19] Семенов Н.Н. Избранные труды, т. 1, Цепные реакции, книга 1, М., Наука, 2004, с. 72.
- [20] Манташян А.А., Микаелян А.Ж. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №1-2, с. 18.