

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

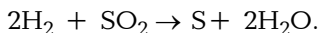
УДК 541.127:518,5

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЫ ВОДОРОДОМ ИЗ ДИОКСИДА

Согласно литературным данным, восстановление элементарной серы из ее диоксида молекулярным водородом, а также метаном и монооксидом углерода осуществляется каталитически [1-5]. Между тем, в работах [6-12] было установлено, что в среде цепной разветвленной реакции окисления водорода диоксид серы SO_2 подвергается интенсивному химическому превращению с образованием элементарной серы. В разреженных низкотемпературных пламенах водород-кислородных смесей ($T=450-500^\circ\text{C}$, $P=200 \text{ Torr}$) диоксид серы становится эффективным участником цепного процесса, не окисляясь в SO_3 , как это можно было предположить, а становится активным участником цепного процесса, подвергаясь химическому превращению с образованием элементарной серы. Как показывает подробный кинетический анализ этого сопряженного процесса химического превращения SO_2 под воздействием цепной разветвленной реакции окисления водорода, атомы водорода, взаимодействуя с SO_2 , приводят к элементарным реакциям химического превращения диоксида серы в элементарную серу. Важно отметить, что эти элементарные акты протекают с участием тех же атомов водорода и радикалов OH , что и цепная реакция окисления водорода. В результате реализуется общий радикально-цепной процесс, в котором водород окисляется как свободным, так и связанным в SO_2 кислородом, а из диоксида восстанавливается элементарная сера. В работах [11-12] численным методом проводился кинетический анализ с учетом всех возможных элементарных актов с участием атомов и радикалов этого сложного радикально-цепного процесса, охватывая 25 элементарных реакций. Был сделан вывод о том, что химическое превращение диоксида серы имеет место в результате цепочки следующих последовательно протекающих элементарных реакций:

- a) $\text{H} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_2$;
- b) $\text{HSO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO} + \text{OH}$;
- c) $\text{SO} + \text{SO} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2$;
- d) $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$.

Очевидно, эта последовательность может быть реализована самостоятельно как цепная реакция окисления водорода диоксидом серы, если обеспечить стадию инициирования цепей, в которой образуются атомы водорода. Эта цепная реакция может быть суммарно представлена химическим уравнением:



В данном сообщении представлены первые экспериментальные результаты, говорящие в пользу сделанных выводов.

Эксперимент осуществлялся на вакуумной установке в статических условиях в кварцевом цилиндрическом реакторе объемом $V = 1120 \text{ см}^3$ ($d = 8 \text{ см}$). Реагирующая смесь газов готовилась в стеклянных колбах, объединенных общим коллектором, откуда газовая смесь подавалась в перепускной сосуд известного объема, из которого перед опытом реагирующая смесь напускалась в заранее подогретый и терморегулируемый реактор. Давление в реакторе и его изменение по ходу опыта измерялось с помощью ртутного манометра, присоединенного к реактору. Реактор был снабжен также пробоотборником, откуда отбирались газовые пробы для анализа. Оба реагента — водород и SO_2 , анализировались хроматографически.

Эксперименты проводились со смесью реагирующих газов стехиометрического состава $2\text{H}_2 + \text{SO}_2$ в интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$ и при давлении $P_{\text{общ}} = 200 \text{ Торр}$.

В результате опытов установлено, что при этих температурах в реакторе по ходу опыта наблюдается уменьшение давления реакционной смеси. Одновременно с этим, как показывают результаты хроматографического анализа, наблюдается также расход исходных реагентов — водорода и диоксида серы. Результаты опытов, полученные при $T = 500^\circ\text{C}$, представленные на рисунке, подтверждают сделанные выводы. При этих условиях процесс протекает в течение 20 мин . При $T = 400^\circ\text{C}$ время процесса достигает 60 мин .

Изменение давления реагирующей смеси, согласно стехиометрическому уравнению, при полном превращении исходных реагентов должно уменьшиться на $1/3$ от исходной величины при условии, если атомы серы не остаются в газовой фазе, а агрегируются и выпадают из газовой фазы. Следует отметить, что уменьшение давления частично может иметь место и в результате конденсации части паров воды в трубке, присоединяющей ртутный манометр к реактору. Надо отметить, что при

откачке реактора после завершения опыта образующаяся в процессе сера оседает в коммуникациях в виде желтого налета.

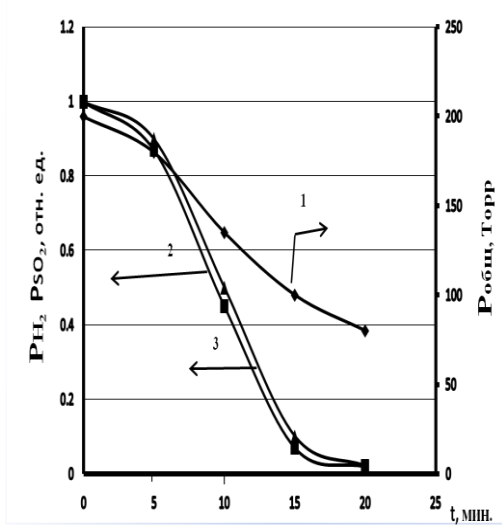


Рис. Кинетические кривые изменения: 1) давления, 2) концентрации H_2 , 3) концентрации SO_2 . $T=500^{\circ}C$, $P_{общ}=200\text{ Torr}$, реагирующая смесь состава: $2H_2:SO_2$.

Представленные на рисунке результаты демонстрируют факт протекания химического взаимодействия SO_2 с водородом. Это взаимодействие может быть интерпретировано как протекание «цепной реакции» окисления водорода связанным в SO_2 кислородом, в результате которой диоксид, окисляя водород, сам превращается в элементарную серу. Стадия инициирования этой цепной реакции в описанных опытах, очевидно, протекает гетерогенным путем — на стенках реактора. Как было показано в [13] при изучении кинетических особенностей процессов в «бесстеночном реакторе» с лазерным подогревом, зарождение цепей при низких температурах, в частности, в цепных реакциях окисления углеводородов, имеет место исключительно гетерогенным путем.

Будучи неразветвленной, цепная реакция окисления водорода связанным в диоксиде серы кислородом, естественно, протекает медленнее, чем цепная разветвленная реакция окисления водорода молекулярным кислородом. По ходу процесса неразветвленная цепная реакция замедляется из-за расхода исходных реагентов. Очевидно, протекание неразветвленной цепной реакции можно ускорить, обеспечивая эффективное зарождение цепей тем или иным путем.

ԾԾՄԲԻ ԵՐԿՕՔՄԻԴԻՅ ՈՉ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆՈՎ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ.ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Լ. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Հենվելով կատարված կինետիկական վերլուծումների վրա, էքսպերիմենտալ եղանակով ցույց է տրվել, որ ծծմբի երկօքսիդը կարող է փոխազդել ջրածնի հետ կատալիզատորի բացակայության պայմաններում ևս՝ առաջացնելով տարրական ծծումբ:

NON-CATALYTIC REDUCTION OF SULFUR FROM DIOXIDE BY HYDROGEN

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN and L. S. ARAKELYAN

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

Based on the kinetic analysis, it has been shown experimentally that sulfur dioxide can undergo chemical transformation reacting with hydrogen to form elemental sulfur also in the absence of catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tianli Zhu, Andreas Draher, Maria Flytzani-Stephanopoulos // *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, v. 21, p.103.
- [2] Sang Cheol Paik, Hyuk Kim, Jong Shik Chung // *Catalysis Today*, 1997, v.38, №2, p. 1931.
- [3] Gi Bo Han, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon, Tul Jin Lee, Gui Young Han // *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2008, v. 47 (14), p. 4658.
- [4] Gi Bo Han, No Kuk Park, Tel Jin Lee // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, v.40(23), p.10307.
- [5] Atsushi Ishiguro, Xu Lio, Takayuki Nakajima, Yasno Wakatsuki. // *Journal of Catalysis*, 2002, v. 206, №1, p. 159.
- [6] Манташян А.А., Микаелян А.Ж. // *Хим.ж.Армении*, 2006, т. 59, №2, с. 8.
- [7] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Хачатрян С.Р., Арутюнян А.А. // *Хим.ж.Армении*, 2010, т.63, №1, с. 27.
- [8] Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // *Физика горения и взрыва*, 2014, т. 50, №1, с. 3. // *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2014, v.50, №1, p. 1.
- [9] Манташян А.А. // *Журнал физической химии*, 2015, т. 89, №1, с. 43. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2015, v.89, №1, p. 38.
- [10] Манташян А.А. // *Физика горения и взрыва*. 2016, т. 52, №2, с. 3, ч. 17. // *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2016, v.52. №2, p. 125.
- [11] Манташян А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // *Физика горения и взрыва*, 2016, т.52, №6, с. 26 // *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2016, v.52, №6, p. 643.
- [12] Манташян А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // *Физика горения и взрыва* 2016, т.52, №6 // *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2016, v.52, №6, p. 651.
- [13] Mantashyan A.A. // *Combustion and flames*, 1998, №1/2, p. 261.

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

А. А. МАНТАШЯН
Э. М. МАКАРЯН
Л. С. АРАКЕЛЯН

Поступило 16 X 2017