

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 76, № 1-2, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.1-2-30

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА НА ПРОЦЕСС
ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА

Г.А. МАРТОЯН, П.С. ГУКАСЯН

ООО «ЭКОАТОМ»
ул. Адани, д.1, Ереван 0082, Республика Армения
E- mail: info@ecoatom.am; petros@ichph.sci.am

Поступило: 18.05.2023

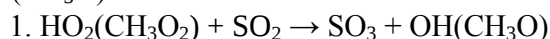
Исследовано и проанализировано влияние сернистого газа на холоднотламенное окисление пропана при температуре 603 K и давлении 300 Torr. Установлено, что добавки сернистого газа приводят к увеличению периода индукции, уменьшению максимальной скорости реакции и числа холоднотламенных вспышек. При этом уменьшается расход пропана. Анализ полученных данных показал, что причиной ингибирования является присоединение пероксидных радикалов к SO_2 , приводящее к образованию малоактивных радикалов. Оцененное значение константы скорости этой реакции находится в хорошем согласии с литературными данными.

Библ ссылок 12, рис. 1, таблица 1.

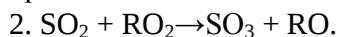
Ключевые слова: сернистый газ, окисление пропана, холодные пламена.

Сернистый газ (SO_2) – один из наиболее распространенных загрязнителей воздуха. Причиной этого является то, что сера и многие её соединения, практически, присутствуют во всех ископаемых горючих веществах: природном газе, нефти, угле. Поэтому одним из компонентов вредных выбросов цветной металлургии и теплоэлектростанций является сернистый газ [1]. При непосредственном воздействии сернистого газа на растения происходит резкое замедление фотосинтеза, поражение листьев и подкисление почвы. Он, также вреден и для здоровья человека. Он обостряет заболевания дыхательных путей, угнетающе воздействует на здоровье человека [2, 3]. Проблема утилизации

диоксида серы в настоящее время очень актуальна [2, 3]. Необходим поиск новых рациональных путей химического превращения его в безвредные соединения: легко улавливаемые серный ангидрид (SO_3) и свободную серу [1, 4]. В работе [5] показано, что ускоряющее влияние добавок SO_2 на реакцию медленного горения метана (при 800 K) и окисления водорода объясняется реакциями пероксидных радикалов с SO_2 , приводящими к образованию SO_3 и соответственно к активным радикалов - $\text{OH}(\text{CH}_3\text{O})$:



В работе [6] показано, что ускоряющее влияние добавок SO_2 на реакцию окисления пропана (при 700 K) тоже связано с реакциями активации пероксидных радикалов:



Эта реакция оказывает ускоряющее воздействие на развитие всего цепного процесса, так как малоактивные пероксидные радикалы превращаются в более активные алкоксильные радикалы RO.

В работах [7-9] однозначно установлено, что, в области холодно-пламенного окисления пропана, концентрация, пероксидных радикалов, ответственных за развитие цепей, достигает $4.5 \cdot 10^{13} \text{ част}^{-1}$, (в статистическом реакторе) а в зоне стабилизированного холодного пламени более чем $10^{14} \text{ част}^{-1}$. Исходя из вышесказанного, в данной работе поставлена задача, изучить влияние сернистого газа на процесс низкотемпературного холоднопламенного окисления пропана. Полученная информация позволит установить особенности превращения сернистого газа в присутствии сравнительно высоких концентраций пероксидных радикалов при низких температурах.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в кварцевом цилиндрическом реакторе, длиной 14 см и диаметром 4.8 см. Удельная внутренняя поверхность реакционного сосуда (S/V) составляла 0.96 см^{-1} . Опыты, проводились со смесью $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 + (\text{N}_2 + \text{SO}_2) = 120 \text{ Torr} + 148 \text{ Torr} + 12 \text{ Torr.}$, соответственно. Общее давление при окислении составляло 300 Torr и температура 603 K. Была проведена серия экспериментов, в которой часть азота заменялась на различные количества SO_2 . Такие параметры реакции были подобраны, исходя из данных множества экспериментов, с таким расчётом, чтобы обеспечить наглядную интенсивность холодно-пламенных вспышек. Методика эксперимента подробно описана в [10].

Пропан анализировался хроматографически на колонке, заполненной Хроматоном с нанесённой жидкой фазой OV-17. Длина колонки 2 м, диаметр 2 мм, газ-носитель азот, скорость газа-носителя 25 мл/мин, температура 433 К, детектор пламенно-ионизационный.

В опытах реагирующая смесь быстро (одним импульсом) подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Реактор обогревался электропечью. Точность поддержания температуры составляла 0.5 К. За реакцией следили как по саморазогреву (ΔT), так и расходу пропана. Одновременно следили за изменением давления (ΔP) в ходе реакции. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Саморазогревы, возникающие в результате холоднопламенных (ХП) вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой (d головки – 0.2 мм) термопары. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись изменения температуры (ΔT) в реакторе. Спектральное исследование продуктов реакции проводилось на спектрометре “SPECORD”. Для определения SO_3 продукты реакции накапливались в ловушке при температуре жидкого азота. Образующиеся ионы SO_4^{2-} определялись по классической методике выпадением в осадок $BaSO_4$: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$.

Результаты и их обсуждение

С целью получения воспроизводимых результатов, прежде всего, реактор промывался 10%-ым раствором плавиковой кислоты, с последующей сушкой. После этого в реакторе многократно проводился процесс окисления в высокотемпературной области. Опыты, проводились со смесью $C_3H_8 + O_2 + (N_2 + SO_2) = 120 \text{ Torr} + 148 \text{ Torr} + 12 \text{ Torr}$, соответственно. Общее давление при окислении составляло 300 Torr и температура 603 К. Результаты опытов для двух добавок SO_2 приведены на рисунке.

Из приведенного рисунка видно, что для реакции без добавок SO_2 (кривая 1) время индукции составляет 7.5 мин, а число пульсаций достигает 6. При подаче различных количеств SO_2 в реагирующую зону период индукции увеличивается, достигая 15 мин, а число вспышек уменьшается до одной. При этом, более, чем в 2 раза уменьшается максимальная скорость реакции, определяемая по расходу пропана.

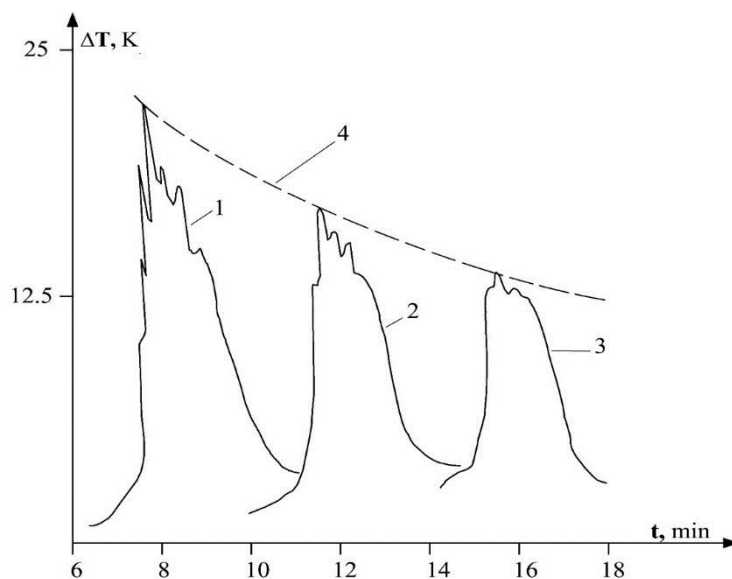
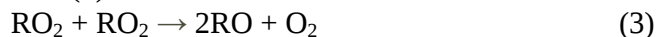


Рис. 1. Динамика изменения само-разогрева (ΔT) от времени (t) в реакции холоднопламенного окисления пропана при различных добавках SO_2 : 1-0 Torr, 2-6 Torr, 3-12 Torr. $T = 603 \text{ K}$.

Из рисунка видно, что с увеличением количества SO_2 усиливается эффект ингибирования. Исходя из этих данных, можно сделать предположение, что SO_2 , реагируя с радикалами RO_2 , осуществляющими развитие цепей по реакции (3)



приводит к замедлению развития цепей вследствие протекания конкурирующей реакции (4)



приводящей к образованию пассивного макрорадикала $\text{RO}_2\text{-SO}_2$. Об этом свидетельствует также практическое отсутствие SO_3 в продуктах реакции. На основе экспериментальных данных проведена оценка константы скорости реакции (4). При добавлении 10 *торр* SO_2 в исходную смесь реакции окисления пропана, скорость реакции уменьшается вдвое при $T = 603 \text{ K}$, то есть скорость реакции (2) становится равной скорости реакции (3). Отсюда

$$K_4[\text{RO}_2][\text{SO}_2] = K_3[\text{RO}_2]^2$$

$$K_4 = \frac{K_3[\text{RO}_2]^2}{[\text{RO}_2][\text{SO}_2]} = K_3 \frac{[\text{RO}_2]}{[\text{SO}_2]}$$

Исходя из того, что в холоднопламенном пульсационном режиме окисления пропана в статических условиях концентрация алкилпероксидных радикалов (RO_2) достигает $4.1 \cdot 10^{13}$ *част/см³* [7], а значение K_3 по литературным данным [6, 8, 9], составляет $3 \cdot 10^{-12}$ *см³ молек⁻¹сек⁻¹* получаем:

$$K_2 = 1.2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ сек}^{-1},$$

что находится в хорошем согласии с литературными данными, [11] и одновременно свидетельствует о справедливости сделанных предположений.

Для наглядного сравнения, основные параметры низкотемпературного горения пропана при различных добавках SO_2 , приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики низкотемпературного (ХП) горения пропана при различных добавках SO_2 .

Характеристики реакции SO_2 <i>Торр</i>	Числ. (хп)	$\Delta T_{\text{макс.}}$ К.	Время задер. <i>мин</i>	$\Delta T_{\text{макс.}}$ К. вспхш.	Расход RH, %
0	6	23	7,3	5	68
6	3	18	11	3	48
12	1	11	15	1.2	32

Изучен, также ИК спектр смеси продуктов реакции. Установлено, что в продуктах реакции с добавками сернистого газа, наблюдается поглощение в области $1124-1135 \text{ см}^{-1}$, что соответствует поглощению сульфоновой группы [12].

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в данной работе, наглядно демонстрируют ингибирующее действие сернистого газа на все стадии развития холоднопламенного окисления пропана. Установлено, что причиной ингибирования является то, что пероксидные радикалы присоединяются к SO_2 , приводя к образованию малоактивных радикалов. Оценено значение константы скорости этой реакции, которое находится в хорошем согласии с литературными данными.

ՊՐՈՊԱՆԻ ՍԱՌԸԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ ԾՄՐԱՅԻՆ ԳԱՋԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱՌԱՆՋՆԱՀԱՏԿԻԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ.Ա.ՄԱՐՏՈՅԱՆ, Պ.Ս.ԳՈՒԿԱՍՅԱՆ

Հետազոտվել և վերլուծության է ենթարկվել ծծմբային գազի ազդեցությանը պրոպանի սառը բոցային օքսիդացման ռեակցիայի վրա 603 K ջերմաստիճանի և 300 Torr. ճնշման պայմաններում: Հաստատվել է, որ ծծմբի երկօքսիդի հավելումը հանգեցնում է ինդուկցիոն տիրույթի ավելացման, ռեակցիայի առավելագույն արագության և բռնկումների թվաքանակի (սբ) նվազման: Սա նվազեցնում է պրոպանի սպառումը: Ստացված տվյալների վերլուծությունը ցույց է տվել, որ արգելիման պատճառը հանդիսանում է այն, որ պերօքսիդիային ռադիկալները կաշում են SO₂-ին և հանգեցնում ոչ ակտիվ ռադիկալների առաջացման: Գնահատվել է այս ռեակցիայի արագության հաստատունի արժեքը, որը լավ համընկնում է գրականության տվյալների հետ:

PECULIARITIES OF THE EFFECT OF SULFUR DISEASE ON THE PROPANE COLD-FLAME OXIDATION PROCESS

G.A. MARTOYAN, P.S. GUKASYAN

“ECOATOM” LLC

1 Adani str., Yerevan 0082, Republic of Armenia

E-mail: info@ecoatom.am; petros@ichph.sci.am

The process of the influence of sulfur dioxide on the cool-flame oxidation of propane at a temperature of 603 K and a pressure of 300 Torr has been investigated and analyzed. It has been established that the addition of sulfur dioxide leads to an increase in the induction period, a decrease in the maximum reaction rate and the number (cf) flashes. This reduces propane consumption. Analysis of the obtained data showed, that the cause of inhibition is addition of peroxide radicals to SO₂, leading to the formation of low-active radicals. The value of the rate constant of this reaction was estimated, which is in good agreement with the literature data.

Литература

- [1] Справочник компании // Норникель 2017 г., с. 520.
- [2] Ларионов М.В., Любимов В.Б., Логачёва Е.А., Сергадеева М.Ю. - Влияние сернистого газа на растении // Фунд. исследования, 2015, № 7-1.с. 35-38
- [3] Atkinson R., Baulch D.L., et al - Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry // J. Atmos. Chem. Phys., 2004, v. I, № 4, p.1461.
- [4] Rasmusen G.L., Glarborg P., Marshall P. - Mechanism of radical removal by SO₂ // Proc. Combust. Inst., 2007, v 31, p.p. 330–347.
- [5] Манташян А.А., Макарян Э.М. - Кинетический анализ влияния диоксида серы на окислительное превращение метана и водорода в широком диапазоне температур. // Физ. Гор. и взрыва, 2021, т. 57, №13, с. 3-16.
- [6] Mkryan T.G., Gukasyan P.S., Mantashyan A.A.- Cool-flame propane oxidation in the presence of SO₂// Chem. Phys. Reports, 2002, . v.76, №11,с. 31-35.

- [7] *Gukasyan P.S., Mantashyan A.A., Sayadyan R.A.* - The radical formation and accumulation propane cool flame // Archivum thermodynamiky ispalania, 1978, v 1.9, № 3, p.p. 273-277
- [8] *Gukasyan P.S., Mantashyan A.A., Sayadyan R.A.* - Mecchanizm of cool flame propane oxydation // React.kinetic catal.letter., 1979, .v. 1.11. №11, p.p. 225-230.
- [9] *Манташян А.А.* - Цепные реакции и сопряженные процессы // Изд-во Гитутюн, 2021, с. 85.
- [10] *Гукасян П.С., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Давтян А.Г.* - О механизме взаимодействия сернистого ангидрида с водородом // Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №1. с.27-36 .
- [11] *Miszáros E.M.* - Atmosperic chemistry // Budapesht: Acad.Kirado, 1981, p. 201.
- [12] *Papayan K.S., Mkrtichyan A.S., Govcepyan L.S.* - AB initio Hartry-Fock and vibrational spectra of dietil-sulfone // Proc. YSU, 2018, v 52, №1, p.147.