

01 1 3
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ им. Н. Н. СЕМЕНОВА

На правах рукописи

УДК 541.128.

АРУТЮНОВ Владимир Сергеевич

**КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ
В УГЛЕРОД-СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ**

02.00.15-химическая кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва - 1992

1992

Работа выполнена в Институте химической физики
им. акад. Н.Н.Семёнова РАН.

Официальные оппоненты

доктор химических наук Г.И.Скачков

доктор физико-математических наук И.К.Ларин

доктор физико-математических наук, профессор Д.И.Словещий

Ведущая организация:

Институт проблем горения, г.Алма-Ата

Защита состоится "16" декабря 1992 г. в 15 час.
на заседании специализированного совета Д.002.26.01 при
Институте химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН по адресу:
117977, Москва, ул. Косыгина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института химической физики РАН.

Автореферат разослан "16" ноября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Д.002.26.01

кандидат химических наук

В.Н.Корчак

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблем. Углерод и сера являются одними из наиболее распространенных в природе химических элементов и имеют такие химические и физические свойства, которые делают их уникальными по разнообразию образуемых ими соединений. Огромные усилия, связанные с изучением химии соединений углерода - органической химии - определяются той ролью, которую она играет в природе. Интенсивное изучение химии соединений серы также связано с ее ролью в природе и технологических процессах. Однако кинетику газофазных реакций с участием даже основных серосодержащих молекул трудно отнести к разряду хорошо изученных процессов. Практически совершенно неисследованной остается кинетика процессов, в которых одновременно участвуют соединения серы и углерода, несмотря на большую роль взаимодействия углерод- и серосодержащих соединений в процессах переработки и горения углеводородов, производства элементарной серы, сероуглерода, восстановления отходящих сернистых газов, в атмосферных процессах и при сернистой коррозии.

Цель и задачи работ. Целью работы является проведение систематического исследования кинетики газофазных процессов в важнейших с практической точки зрения системах, содержащих соединения серы и углерода. На рис. I приведена структура выполненных исследований. Исследования проводили по четырем основным направлениям:

- I. Изучение элементарных процессов в системе C-S-O-H.
- II. Изучение макрокинетики процессов в системе C-S-O-H.
- III. Кинетическое моделирование процессов в системе C-S-O-H.
- IV. Оптимизация технологического процесса восстановления богатых сернистых газов.

Поставленная цель включала решение следующих задач:

- изучение кинетики восстановления диоксида серы метаном и ацетиленом. Установление общих закономерностей взаимодействия диоксида серы с углеводородами и продуктами их пиролиза.
- изучение кинетических закономерностей пиролиза метана в области температур 1100 - 1400 К.
- изучение кинетики восстановления диоксида серы водородом и

C-S-O-H

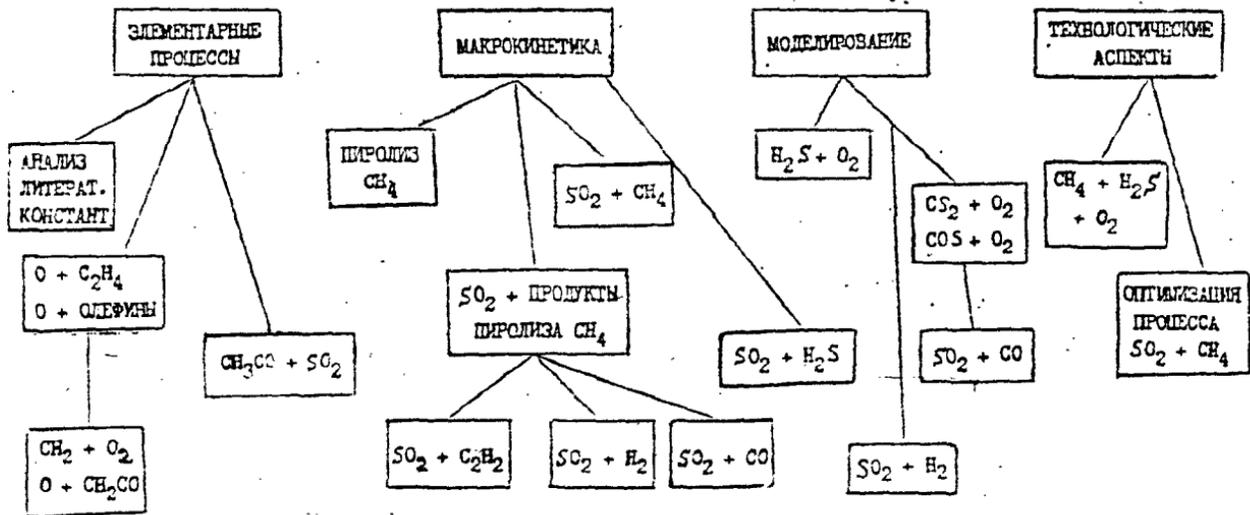


Рис. I. Структура выполненных исследований

сероводородом. Разработка кинетической модели процесса.

- изучение кинетики восстановления диоксида серы оксидом углерода. Создание кинетической модели этого процесса.

- изучение процесса окисления сернистых природных газов.

- создание кинетической модели процесса газофазного окисления сероводорода при повышенных температурах.

- создание кинетической модели процессов в системе C-S-O.

- выяснение механизма многоканальной реакции атомов кислорода с этиленом - модельного процесса взаимодействия бирадикалов с непредельными соединениями.

- установление общих закономерностей взаимодействия атомов кислорода с простейшими олефинами.

- изучение кинетики взаимодействия атомов кислорода с кетеном и метиленом CH_2 с молекулярным кислородом.

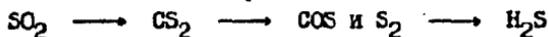
- изучение кинетики взаимодействия метилперекисных радикалов CH_3OO с диоксидом серы.

- оптимизацию процесса восстановления отходящих сернистых газов цветной металлургии природным газом.

Научная новизна работы определяется тем, что в ней впервые было проведено систематическое исследование кинетики важнейших газофазных процессов с участием углерод- и серосодержащих соединений, прежде всего процессов восстановления диоксида серы.

Изучена кинетика восстановления диоксида серы метаном и этиленом. Установлены общие закономерности взаимодействия диоксида серы с углеводородами и продуктами их пиролиза. Показано, что начальной и лимитирующей стадией восстановления диоксида серы углеводородами является их термический пиролиз, а восстановление происходит при взаимодействии диоксида серы с продуктами пиролиза, прежде всего H_2 . Установлено, что присутствие диоксида серы не приводит к существенным изменениям в кинетике термического распада углеводородов. Основным и, по-видимому, единственным первичным стабильным продуктом восстановления диоксида серы углеводородами является сероуглерод, затем быстро распадающийся при взаимодействии непосредственно с диоксидом серы с образованием COS , S_2 и других продуктов. Определена кинетика и последовательность выхода продуктов

восстановления диоксида серы метаном



и зависимость конечного состава продуктов от исходного соотношения реагентов при восстановлении диоксида серы метаном.

Изучена кинетика восстановления диоксида серы водородом. Разработана кинетическая модель процесса.

Изучена кинетика процесса восстановления диоксида серы оксидом углерода. Показано, что процесс идет через образование промежуточного продукта - сероокиси углерода. Предложена кинетическая модель процесса.

Предложены кинетические механизмы газофазных процессов окисления сероводорода при повышенных температурах, окисления сероуглерода и сероокиси углерода, восстановления диоксида серы водородом и оксидом углерода, удовлетворительно описывающие совокупность литературных кинетических данных в соответствующей температурной области.

Установлен детальный механизм многоканальной реакции атомов кислорода с этиленом, учитывающий важную роль неадиабатических переходов в системе. Предсказана и экспериментально доказана зависимость брутто-константы скорости процесса от давления. Показана возможность приложения предложенной модели к реакциям атомов кислорода с пропиленом и другими простейшими олефинами.

Предложена оптимальная технологическая схема промышленного процесса восстановления отходящих концентрированных сернистых газов природным газом, позволяющая повысить стабильность работы восстановительных агрегатов и увеличить степень восстановления и выхода целевого продукта - элементарной серы.

На основании изучения кинетики процесса окисления слабосернистых природных газов показана принципиальная возможность их использования в технологических процессах, в частности, при неполном окислении природного газа в метанол и формальдегид при высоких давлениях.

Научно-практическая значимость. Полученные в работе результаты важны для понимания общих закономерностей

взаимодействия углерод- и серосодержащих соединений в газовой фазе и выяснения конкретных механизмов наиболее важных с практической точки зрения процессов в C-S системах.

Предложенный в работе неадиабатический механизм взаимодействия атомов кислорода с этиленом объясняет и снимает кажущиеся противоречия большого числа работ по изучению этой важнейшей для процессов окисления и горения реакции. На основе предложенного механизма и проведенных экспериментальных исследований может быть дано объяснение общим закономерностям взаимодействия атомов кислорода с простейшими олефинами и некоторых особенностей взаимодействия бирадикалов с непредельными углеводородами.

На основании проведенных макрокинетических исследований, изучения отдельных элементарных реакций и анализа литературных данных разработаны кинетические модели процессов окисления сероводорода при повышенных температурах, процесса восстановления диоксида серы водородом и процессов в системе C-S-O, позволяющие анализировать и прогнозировать протекание соответствующих кинетических процессов при проведении научно-исследовательских работ, при разработке и оптимизации технологических процессов.

Разработана оптимальная схема процесса восстановления отходящих концентрированных сернистых газов цветной металлургии и показана принципиальная возможность переработки слабосернистых природных газов в метанол путем их неполного окисления.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научных семинарах и конкурсах научных работ ИХФ РАН; на II Международной встрече специалистов Института горения по проблемам окисления (Будапешт, Венгрия, 1982); на Всесоюзном координационном совещании по кинетике и механизму химических реакций в газовой фазе (Черноголовка, 1982); на II и IV Всесоюзных симпозиумах по динамике элементарных атомно-молекулярных процессов (Черноголовка, 1983 и 1987); на Всесоюзном совещании по цепным реакциям окисления (Ереван, 1988); на IO и II Международных симпозиумах по газовой

кинетики (Англия, Сванси, 1988 и Италия, Ассизи, 1990); на Советско-Французском семинаре по элементарным процессам и механизму химических реакций в газовой и твердой фазе (Ташкент, 1989); на Всесоюзном семинаре по кинетике неравновесных процессов (Москва, 1989); на Международной конференции "Превращение C_1-C_3 углеводов" (Красноярск, 1991).

Публикации. Основной материал диссертации отражен в 34 работах, опубликованных автором.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав оригинальных исследований, выводов, списка литературы и приложения, содержит ... страниц текста, включая 84 рисунка и 27 таблиц. Библиография насчитывает 314 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

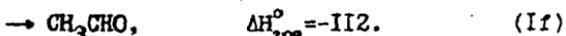
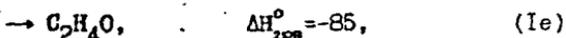
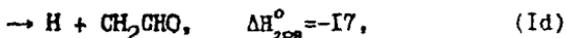
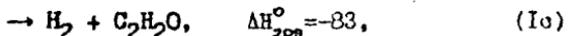
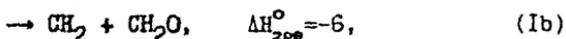
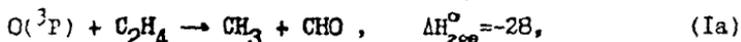
Во введении дано обоснование актуальности темы диссертации, дается краткая характеристика поставленных и решенных в ней задач, обосновывается научная и практическая значимость работы.

Глава I диссертации содержит обзор литературы по кинетике газофазных процессов в углерод- и серосодержащих системах. Рассмотрены особенности кинетики процессов в углерод- и серосодержащих системах, роль соединений серы и их трансформация в процессах горения и окисления углеводов, газофазное восстановление диоксида серы углеводородами и ряд других вопросов.

Глава II посвящена описанию используемых экспериментальных методов, в частности ИК и УФ-спектроскопии для регистрации серосодержащих продуктов в статических реакторах. Рассмотрены особенности изучения кинетических процессов в струевых условиях. Подробно описана бесшмазочная струевая установка с высокочувствительной ($\sim 10^9 \text{ см}^{-3}$) резонансно-флуоресцентной регистрацией атомов O и H, в которой были использованы специально разработанные тефлоновые соединения. Особое внимание было уделено

абсолютной и относительной градуировке концентраций атомов путем их химического титрования.

В главе II проведено исследование ряда элементарных процессов в C-S-O-H системах, в частности, многоканальных реакций атомов кислорода $O(^3P)$ с этиленом, пропенном, 2-бутеном, кетеном, молекулярного кислорода с метиленом (CH_2), метилперекисных радикалов CH_3OO с диоксидом серы. Особенно подробно исследована реакция атомов кислорода $O(^3P)$ с этиленом как модель процессов взаимодействия бирадикалов с непредельными соединениями. Характерной особенностью этих процессов, играющих большую роль в химии соединений серы и, особенно, в процессах горения сернистых топлив, где велика роль бирадикалов O , S , SO , CS , CH_2 , $CH_2=C$ и др., является их многоканальность, т.е. возможность одновременного образования различных продуктов, соотношение между которыми изменяется в зависимости от условий протекания процесса. Естественно, без знания соотношения скоростей этих элементарных стадий и их зависимости от внешних параметров, таких как давление, температура, состав реагирующей смеси, трудно говорить о понимании механизмов сложных газофазных процессов. К сожалению, сейчас нет четких теоретических представлений и надежных однозначных экспериментальных данных даже по такой простейшей реакции этого типа, как реакция атомов кислорода с этиленом. До сих пор оставался открытым вопрос о соотношении между шестью термодинамически разрешенными каналами этой реакции (ΔH_{298}° в ккал/моль):



По соотношению каналов в реакции атомов O с пропиленом



имеется только одна относительно надежная экспериментальная работа, а вопрос о соотношении каналов в реакции



совершенно не исследован [1,2].

Опыты проводились в области давлений 0,08 - 12,11 Торр при скорости струи $v=300-2200$ см/с и диаметре реактора 11 и 20мм. Диапазон начальных концентраций атомов O составлял от $5 \cdot 10^9$ до $7,6 \cdot 10^{11}$ см⁻³, молекулярных реагентов - от $5 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Низкие начальные концентрации атомов принципиально необходимы для предотвращения заметного вклада в процесс вторичных реакций с участием активных радикалов, образующихся в каналах основной реакции. Значительный избыток молекулярного реагента по отношению к концентрации атомов O обеспечивает первый порядок для гибели атомов O в исследуемых реакциях. При каждом значении давления при различных начальных концентрациях атомов O снимались кинетические кривые гибели атомов O и появления и гибели атомов H.

Величину выхода атомов водорода определяли с помощью нелинейной аппроксимации кинетической кривой выхода атомов H по методу наименьших квадратов. Величину γ - долю канала с образованием атомов H определяли из наклона зависимости выхода атомов H от [O], хорошая линейность которой для реакций (1) и (2) подтверждает малый вклад вторичных процессов. Была показана независимость величины γ от концентрации этилена и скорости струи.

Определенная брутто-константа скорости реакции (1) $k_1 = (7,8 \pm 0,6) \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ не зависит от давления в диапазоне 0,96 - 12,11 Торр и совпадает с литературными данными, полученными в работах последних лет, в которых исключено влияние вторичных реакций. Полученные при различных давлениях величины γ приведены в таблице I и на Рис.2.

Уменьшение величины γ с ростом давления при постоянстве брутто-константы скорости реакции свидетельствует о перераспределении каналов реакции (1), что подтверждается и анализом литературных данных. Из Рис.2 следует, что доля канала (1d) монотонно падает с ростом давления от 1 в бесстолкновительных условиях молекулярных пучков до ~0,3 при давлениях 40-50 Торр и далее остается постоянной вплоть до 760 Торр. При этом получает естественное объяснение расхождение в доле канала (1d) в работах различных авторов.

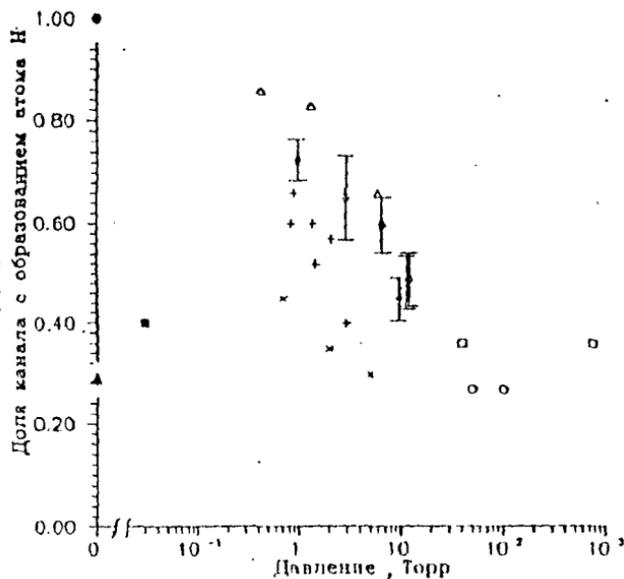


Рис.2 Зависимость γ - доли канала (Id) с образованием атома водорода в реакции (I) от давления. \blacklozenge - результаты, полученные в данной работе, остальное - литературные данные (см [3]).

Таблица I.

Давление, Торр	γ
0,96	$0,73 \pm 0,04$
2,86	$0,65 \pm 0,08$
6,55	$0,60 \pm 0,05$
11,37	$0,48 \pm 0,05$
12,11	$0,49 \pm 0,05$

Полученная для реакции атомов кислорода с пропиленом при давлениях от 0,9 до 11,2 Торр величина брутто-константы скорости реакции (2) $k_2 = (4,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ также хорошо согласуется с литературными данными. Значение доли канала с образованием атома водорода в реакции $\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$ составляет $0,46 \pm 0,10$ при давлениях от 0,9 Торр до 11,2 Торр. И константа скорости реакции атомов кислорода с пропиленом при комнатной температуре и выход атомов водорода в пределах ошибки измерения постоянны в этом интервале давлений. В реакции атомов кислорода с поверхностью твердого пропилена выход атомов H не наблюдался.

При исследовании реакции атомов $\text{O}(^3\text{P})$ с 2-бутиленом (эквимольная смесь цис- и транс- изомеров) при комнатной температуре и давлении 0,9 Торр было установлено, что образование небольшого количества атомов водорода (2 - 8% от величины изменения концентрации атомов кислорода) связано только с быстрыми вторичными процессами.

Получены величины брутто-константы скорости реакции $\text{O} + 2\text{-C}_4\text{H}_8$ при комнатной температуре $k_3 = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при давлениях 0,3-5,0 Торр, что на 30% меньше значения, имеющегося в литературе [1,2].

Предложенный в работе механизм взаимодействия атомов O с этиленом (Рис.3) базируется на расчетах поверхности потенциальной энергии, выполненных в [4] и схеме уровней энергии и механизма реакции, приведенной в [5] и позволяет объяснить наблюдаемую зависимость каналов реакции (1) от давления в диапазоне 1-12 Торр при постоянстве брутто-константы скорости реакции в том же диапазоне давлений.

Первичным актом реакции является электрофильное присоединение атома кислорода $\text{O}(^3\text{P})$ к двойной связи этилена с образованием триплетного несимметричного бирадикала $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\cdot$. При этом возможно образование двух различных электронных состояний первичного бирадикала, обозначаемых (π, π) и (π, σ) и не переходящих друг в друга при вращении вокруг C-C связи, отличающихся взаимной ориентацией p-электронных облаков атомов C и O. Эти состояния отличаются по энергии всего на ~1 ккал/моль при рассчитанной глубине потенциальной ямы в ~15 ккал/моль, однако их роль в реакции

совершенно различна. Из состояния (π, π) распад первичного бирадикала на $\text{H} + \text{CH}_2\text{CHO}$ требует преодоления небольшого потенциального барьера всего в ~ 6 ккал/моль, что на 9 ккал/моль ниже исходной энергии реагентов. Образующиеся при этом продукты в условиях молекулярных пучков имеют нестатистическое распределение внутренней энергии, что позволяет сделать оценку времени жизни этого состояния $\tau_{(\pi, \pi)} \leq 10^{-12}$ с. Это означает, что даже при давлениях, значительно превышающих атмосферное, острый распад через (π, π) -состояние на соответствующие продукты будет происходить независимо от внешних условий.

В противоположность этому для радикалов в (π, σ) -состоянии аналогичный распад на продукты требует преодоления активационного барьера, превышающего энергию исходных реагентов. В бесстолкновительных условиях молекулярных пучков это закрывает возможность образования продуктов через (π, σ) -состояние, оставляя для них единственную возможность - обратный распад на исходные реагенты. Это же объясняет, почему в условиях молекулярных пучков единственным наблюдаемым каналом реакции (I) является канал (Id).

Рост давления открывает возможность столкновительной стабилизации в (π, σ) -состоянии и, одновременно, по нашему предположению, возможность столкновительного перехода между почти изоэнергетическими (π, π) и (π, σ) -состояниями. При этом для радикалов, перешедших из (π, σ) в (π, π) -состояние с еще достаточным запасом энергии открывается возможность быстрого преодоления барьера в 6 ккал/моль с последующим распадом также по каналу (Id). В то же время увеличение давления открывает и возможность перехода из триплетного в изоэнергетическое синглетное состояние этого бирадикала, в котором барьер на распад с образованием других продуктов существенно ниже. Таким образом, с ростом давления будет увеличиваться скорость стабилизации бирадикалов в (π, σ) -состоянии и одновременно скорость их перехода в синглетное состояние с последующим образованием синглетных продуктов, например, $^1\text{CH}_2\text{CHO}$, который, обладая солидным избытком энергии (~ 112 ккал/моль), будет в основном

распадаться с разрывом С-С-связи, т.е. образуя продукты, соответствующие каналу (Ia).

В пределе высоких давлений ($P > 100$ Торр) все радикалы, первоначально образовавшиеся в (π, σ) -состоянии, должны стабилизироваться в этом состоянии и затем перейти в синглетное состояние бирадикала с последующим распадом по каналу (Ia). Таким образом, в пределе высоких давлений соотношение каналов (Ia) и (Id) должно соответствовать соотношению состояний (π, σ) и (π, π) при образовании первичных триплетных бирадикалов. Как видно из Рис.2 доля канала (Id) при высоких давлениях равна $\sim 0,3$. Но из предложенного механизма следует что в пределе низких давлений, когда образование продуктов возможно только через (π, π) -состояние, брутто-константа убыли атомов кислорода должна составлять ту же долю от этой константы в пределе высокого давления, какую образование (π, π) -состояния составляет от всех актов образования триплетного бирадикала, т.е. $\sim 0,3$.

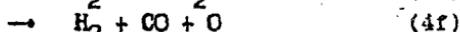
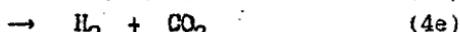
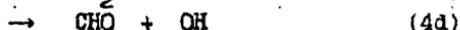
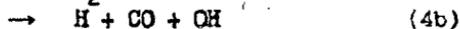
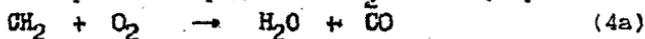
Стабилизация (π, σ) -состояния при давлении $\leq 0,35$ Торр, что следует из независимости брутто-константы скорости от давления выше этого значения, требует большей глубины потенциальной ямы образования бирадикала, чем рассчитанная в [4] величина ~ 15 ккал/моль. Термохимический расчет подтверждает это наше предположение, давая более реальную величину $32,8 \pm 4$ ккал/моль.

Для выяснения вопроса о предсказываемой механизмом зависимости брутто-константы скорости реакции (I) от давления были проведены опыты в диапазоне давлений 0,08-1,5 Торр (при более низких давлениях требовалось вводить слишком большую поправку на аксиальную диффузию атомов). Как и предполагалось на основании анализа предложенной модели, при давлении ниже 0,3 Торр наблюдается уменьшение константы скорости реакции (I) (Рис.4).

Отсутствие выхода атомов Н в первичном акте реакции $O + 2-C_4H_8$ позволяет на основании предложенного механизма сделать вывод о перераспределении энергии в образующемся в реакции (I) (π, π) -бирадикале, т.е. о том, что быстрый распад (π, π) -бирадикалов происходит за время, превышающее по крайней мере несколько периодов колебаний.

Сопоставление полученных результатов по реакции атомов O с пропиленом и литературных данных показывает, что в реакции (2), точно также как и в реакции (1), в области низких давлений преобладают каналы распада с выщелкиванием атома H или метильного радикала, а с ростом давления происходит перераспределение в пользу других каналов. Это подтверждает наличие в реакции (2) такой же зависимости соотношения каналов от давления, какая наблюдается для реакции атома O с этиленом. Однако, этот переход происходит при более высоких давлениях, чем в реакции (1). Суммарная доля каналов выщелкивания в пределе высоких давлений (~30%) близка к соответствующей величине для реакции (1) и, полагая аналогичными механизмы обоих процессов, можно предположить, что эта величина соответствует доле независимого от давления прямого быстрого распада в реакции (2). В работе обсуждена возможность обобщения предложенной модели для реакции атомов кислорода с другими олефинами.

Аналогичное исследование было проведено для многоканальной реакции бирадикалов CH_2 с молекулярным кислородом



Бирадикалы CH_2 получали также в многоканальной реакции:

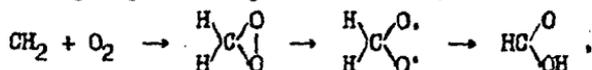


основным каналом в которой является (5a), для которого в [6] была приведена величина $0,85 \pm 0,15$. Однако позднее эти же авторы в частном сообщении привели уточненное значение $0,58 \pm 0,10$. Суммарная доля каналов (5d) и (5e) составляет менее 5% [7]. Продукты же каналов (5b) и (5c) в реакциях с молекулярным кислородом не могут приводить к образованию атомов H. Это позволяет считать, что наблюдаемые в

эксперименте атомы водорода образуются в реакции (4).

Опыты проводили при давлении 0,94-1,47 Торр. Кетен подавали через подвижное сопло по оси реактора, а O_2 - через отдельный фиксированный ввод. Полученная величина $k_5 = (4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ молек}^{-1} \text{ с}^{-1}$ хорошо согласуется с данными [7]. Исходя из этой величины и доли канала (5а) можно определить значение удельного выхода атомов Н в реакции $CH_2 + O_2$ - величину $\gamma_4 = 1,38 \pm 0,35$.

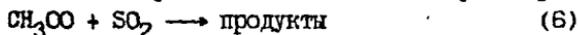
В литературе была предложена следующая схема реакции (4)



предполагающая дальнейший распад высоковозбужденной (183 ккал/моль) муравьиной кислоты. Полученный удельный выход атомов Н в реакции (4) в пределах 1,0 - 1,75 свидетельствует о том, что каналы, ответственные за образование атомов Н, входят в число основных каналов реакции, а их доля составляет не менее 50 % от брутто-константы скорости реакции (4).

Интерес к реакциям алкилперекисных радикалов RO_2 связан в первую очередь с тем, что они являются радикалами, ведущими цепь в процессах окисления углеводородов. Несмотря на это, в литературе чрезвычайно мало количественных данных о реакциях RO_2 в газовой фазе. Поскольку диоксид серы является, как правило, основным серосодержащим продуктом процессов окисления углеводородов с примесью соединений серы, его взаимодействие с метилперекисными радикалами может играть существенную роль в кинетике таких процессов. В то же время расхождение в литературных значениях константы скорости реакции радикала CH_3OO с диоксидом серы составляет примерно 2 порядка [8].

Опыты по определению константы скорости реакции



проводили в статических условиях при $T=350^\circ C$ и давлении 100-150 Торр. Исходная смесь состояла из азометана, O_2 , SO_2 и He. Метилперекисные радикалы получали термическим распадом азометана в присутствии кислорода. В продуктах реакции хроматографически анализировали метиловый спирт и этан.

Проводили сравнение полученных кинетических кривых с расчетом кинетической схемы процессов в изучаемой системе.

Наилучшее согласие достигалось при значении константы скорости изучаемой реакции $k_6 = 3,2 \cdot 10^7$ см³/моль с. Полученное значение согласуется с работой [8] и на два порядка меньше значений, полученных в других работах. Более высокие значения k_6 , полученные в других работах, представляются менее вероятными и по той причине, что для константы скорости аналогичной реакции более реакционноспособного радикала NO₂ известно значение константы скорости $\sim 5 \cdot 10^8$ см³/моль с, а значение константы скорости реакции с диоксидом серы одного из наиболее реакционноспособных углеводородных радикалов CH₃O составляет $\sim 4 \cdot 10^8$ см³/моль с.

В главе IV приведены результаты изучения кинетики термических процессов в C-S-O-H системах. Эксперименты проводили в статических условиях в кварцевых реакторах различного диаметра при температурах от 600 до 1450 К. Анализ продуктов проводили методами ИК и УФ спектроскопии и газовой хроматографии.

Основное внимание было уделено процессам восстановления диоксида серы, особенно метаном и продуктами его окисления и пиролиза. Это связано в первую очередь с важностью этих процессов для восстановления отходящих сернистых газов (цветная металлургия), переработки сернистых природных газов и производства ряда продуктов, например, сероуглерода.

На Рис. 5 приведены кинетические кривые выхода основных продуктов восстановления диоксида серы метаном при стехиометрическом соотношении реагентов SO₂:CH₄=2:1 и T=1200 К. Основным первичным продуктом восстановления диоксида серы является сероуглерод, начало заметного образования которого совпадает с окончанием периода индукции распада диоксида серы и метана. Время достижения максимальной концентрации сероуглерода совпадает с моментом достижения максимальных скоростей расходования диоксида серы и метана, а затем его концентрация быстро спадает практически до нуля. Максимальная концентрация сероуглерода соответствует почти 70% всего изменения концентрации диоксида серы к этому моменту времени, а с учетом распада самого сероуглерода его полный выход соответствует изменению

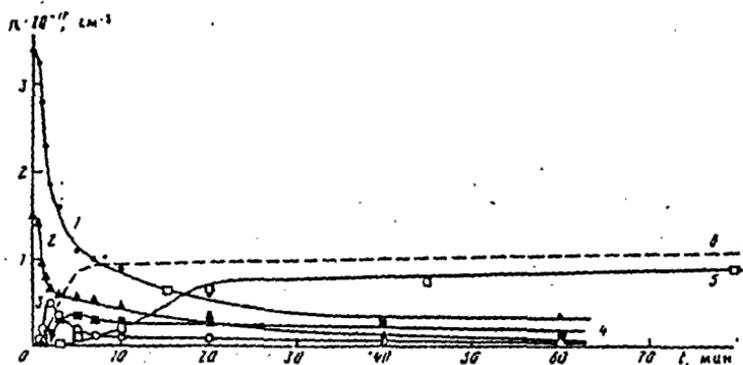


Рис. 5. Кинетика изменения концентрации продуктов (1200 К, 440 мм рт. ст., $[SO_2]_0 = 10\%$, $[CH_4]_0 = 5\%$): 1 - SO_2 , 2 - CH_4 , 3 - CS_2 , 4 - COS ($\times 3,5$), 5 - H_2S , 6 - S_2 (штриха)

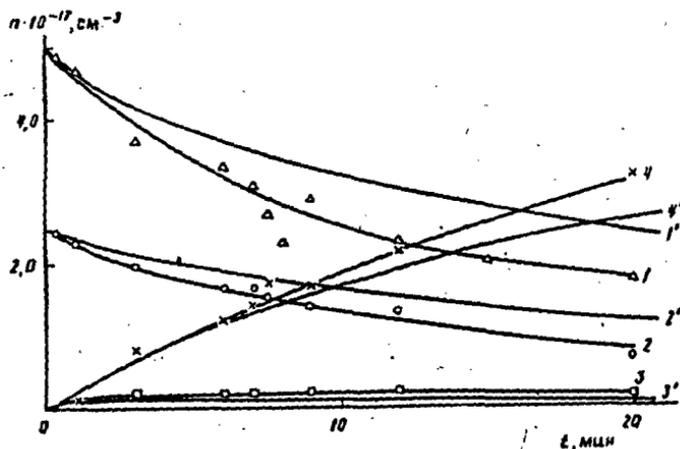
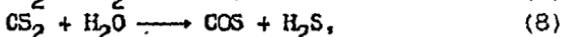


Рис. 6. Кинетика изменения концентрации продуктов взаимодействия диоксида серы с оксидом углерода при 1215 К, $p = 94$ мм рт. ст. и $CO:SO_2 = 2:1$: 1, 1' - CO ; 2, 2' - SO_2 ; 3, 3' - COS ; 4, 4' - CO_2 ; 1-4 - эксперимент, 1'-4' - расчет.

концентрации диоксида серы к этому моменту времени. Таким образом можно утверждать, что сероуглерод является не только основным, но и единственным первичным продуктом восстановления диоксида серы метаном. Однако накопление сероуглерода не является причиной наблюдаемого в реакции автокатализа и его добавление в исходную реакционную смесь не влияет на кинетику процесса. Образование другого серосодержащего продукта - сероокиси углерода - наблюдается только примерно спустя минуту после начала образования сероуглерода, а его максимальное значение достигается уже после окончания стадии быстрого распада диоксида серы и метана. Таким образом, он является вторичным продуктом, образующимся скорее всего в известных реакциях сероуглерода с другими продуктами этого процесса



причем в эти реакции, видимо, уводится лишь небольшая часть сероуглерода, т.к. максимальная концентрация CS_2 примерно в пять раз ниже максимальной концентрации сероуглерода, хотя в отличие от сероуглерода концентрация сероокиси углерода спадает гораздо медленнее, и COS является одним из стабильных конечных продуктов этой реакции.

Кинетика образования сероводорода показывает, что он является уже третичным продуктом восстановления диоксида серы метаном, т.к. его образование начинается после достижения максимальных концентраций сероуглерода и сероокиси углерода и, видимо, непосредственно связано с их распадом. Основным продуктом восстановления диоксида серы метаном является элементарная сера, кинетику образования которой оценивали по балансу серосодержащих продуктов в исследуемой системе. Видно, что сера начинает образовываться почти одновременно с сероокисью углерода и достаточно быстро достигает стационарной концентрации. Таким образом сера также является вторичным продуктом этой реакции и при восстановлении диоксида серы метаном имеет место следующая последовательность превращения серосодержащих продуктов:



Для энергии активации процесса распада метана в этой

системе была получена величина 72 ± 3 ккал/моль, достаточно близкая к энергии активации пиролиза чистого метана, а для энергии активации распада диоксида серы величина 64 ± 3 ккал/моль. Ближкое соответствие скорости пиролиза чистого метана, скорости расходования метана в данной системе и скорости восстановления диоксида серы показывает, что в этих условиях пиролиз метана лимитирует восстановление диоксида серы, хотя, в свою очередь, сам зависит от всей совокупности сложных процессов в системе.

Количественное превращение диоксида серы в сероуглерод делает его непосредственным предшественником всех остальных конечных продуктов реакции. Поэтому распад сероуглерода в этой системе является следующей после пиролиза метана лимитирующей стадией всего процесса. Так как в присутствии SO_2 кинетика распада сероуглерода практически совпадает с кинетикой его расходования в изучаемой системе, был сделан вывод о том, что распад сероуглерода происходит при его непосредственном взаимодействии с диоксидом серы.

Большой интерес представляет определение зависимости выхода продуктов восстановления диоксида серы от температуры процесса и соотношения исходных реагентов. Было установлено, что степень разложения метана не зависит от соотношения реагентов, что может служить еще одним подтверждением того, что пиролиз метана в этой системе является в достаточной степени независимым первичным процессом. Степень превращения диоксида серы при недостатке метана монотонно растет с ростом содержания метана в смеси в соответствии со стехиометрическим соотношением $n[SO_2]=2(CN_4)_0$. При достижении стехиометрического соотношения и избытке метана степень превращения диоксида серы на больших временах превышает 90% и, видимо, стремится к 100%. Степень превращения диоксида серы в сероводород H_2S/ASO_2 при недостатке метана также монотонно возрастает от величины $\leq 20\%$ при $CN_4/SO_2=1:8$ почти до 100% при $CN_4/SO_2=1:1$. Таким образом, регулируя соотношение метана и диоксида серы, можно регулировать соотношение конечных значений диоксида серы и сероводорода в продуктах реакции, что крайне важно для каталитического довосстановления диоксида серы в процессе Клауса.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы о кинетике восстановления диоксида серы метаном:

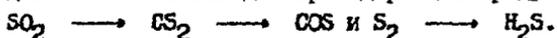
1. Основной лимитирующей стадией реакции является пиролиз метана, который протекает в достаточной степени независимо от остального процесса и со скоростью, совпадающей со скоростью пиролиза чистого метана. В отличие от пиролиза чистого метана, в изучаемой системе при соотношениях $SO_2:CH_4 \geq 2$ метан расходуется практически полностью, что связано с уводом продуктов пиролиза во вторичные реакции.

2. Скорость изменения концентрации диоксида серы определяется скоростью пиролиза метана с учетом стехиометрического соотношения. При недостатке метана стехиометрия процесса определяется соотношением $SO_2:CH_4=2$. Изменение концентраций обоих реагентов происходит симбатно.

3. Скорость восстановления SO_2 пропорциональна концентрации метана при его недостатке, но при избытке метана перестает зависеть от его концентрации.

4. Процесс характеризуется наличием периода индукции, аналогичного периоду индукции процесса пиролиза метана. Уменьшение отношения S/V приводит к сокращению периода индукции и увеличению скорости процесса.

5. Единственным первичным серосодержащим продуктом взаимодействия диоксида серы и метана является сероуглерод. Последовательность выхода серосодержащих продуктов:



6. Превращение сероуглерода во вторичные серосодержащие продукты происходит при его взаимодействии непосредственно с диоксидом серы. Этот процесс практически независит от присутствия остальных компонентов реагирующей системы.

7. Конечная степень восстановления SO_2 монотонно растет до 90-100% при росте соотношения CH_4/SO_2 от 0 до 1/2. При этом степень превращения диоксида серы в элементарную серу падает от 60-70% при $CH_4/SO_2 \leq 1/2$ до ~0 при $CH_4/SO_2 \geq 1$.

Лимитирующая стадия процесса восстановления диоксида серы - пиролиз метана - фактически наименее исследован именно в области средних температур 1200-1500 К, в которой реально проводится большая часть технологических процессов. Поэтому

было проведено исследование кинетики этого процесса и выхода продуктов. Было установлено, что хотя в диапазоне давлений 100-700 Торр скорость пиролиза зависит от давления, энергия активации остается постоянной и составляет $82,0 \pm 3,0$ ккал/моль. Полученное выражение для мономолекулярной константы скорости пиролиза метана:

$$K = (3,0 \pm 1,0) \cdot 10^{12} \exp [-(82000 \pm 3000)/RT] \text{ с}^{-1}$$

хорошо описывает не только экспериментальные данные работы, но и большинство других экспериментальных результатов для области температур 1100-1700К.

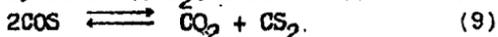
Основным углеводородным продуктом пиролиза метана является ацетилен, который при нагревании также подвергается пиролизу с образованием сажи, винилацетилена и ряда других углеводородов, а также водорода. Скорость восстановления диоксида серы ацетиленом в несколько (3-5) раз превышает скорость восстановления диоксида серы метаном и пропорциональна концентрации самого диоксида серы, но не просматривается какой-либо систематической зависимости скорости восстановления диоксида серы от концентрации ацетилена. Так как чистый диоксид серы в этих условиях не подвергается распаду, нулевой порядок по ацетилену свидетельствует о сложном механизме процесса, не сводящемуся к прямому взаимодействию диоксида серы с ацетиленом. Сильно различающиеся скорости пиролиза ацетилена и восстановления диоксида серы в сочетании с нулевым порядком скорости восстановления по ацетилену свидетельствуют в пользу того, что восстановление происходит при взаимодействии диоксида серы с продуктами пиролиза ацетилена. Основными серосодержащими продуктами процесса, регистрируемыми по их ИК-спектрам, являются CS_2 и COS , а также элементарная сера.

Можно сформулировать ряд общих закономерностей, характерных для взаимодействия диоксида серы с углеводородами: 1. Лимитирующей стадией процесса является пиролиз самого углеводорода. 2. Присутствие диоксида серы не приводит к значительным изменениям в кинетике распада углеводорода. 3. Скорость восстановления линейно зависит от концентрации диоксида серы. 4. Единственным первичным стабильным продуктом восстановления SO_2 является CS_2 .

5. Дальнейший распад CS_2 происходит при его взаимодействии с SO_2 с образованием COS , S_2 и других продуктов.

Основным газофазным продуктом пиролиза метана является водород, скорость восстановления диоксида серы которым, как показали наши исследования, в несколько раз превышает скорость взаимодействия диоксида серы с метаном. Процесс характеризуется наличием периода индукции. Увеличение диаметра реактора приводит к увеличению скорости процесса и сокращению периода индукции и времени достижения максимальной скорости процесса, а степень распада диоксида серы и выход сероводорода определяются соотношением H_2/SO_2 . Степень превращения диоксида серы в сероводород $H_2S/ΔSO_2$ монотонно растет с увеличением отношения H_2/SO_2 , от 20% при минимальных концентрациях водорода до 100% при $H_2/SO_2 ≥ 6$.

Одним из основных продуктов окислительной конверсии метана является оксид углерода, широко использующийся в качестве восстановительного агента. Однако проведенные в работе исследования показали, что скорость восстановления диоксида серы в этом случае значительно ниже, чем при использовании метана. Наиболее интересными данными, полученными методом ИК-спектроскопии, оказались данные по кинетике образования основного промежуточного продукта реакции - серооксида углерода. Отсутствующая в исходной смеси сероокись углерода быстро достигает максимума своей концентрации, которая затем монотонно падает по мере уменьшения общей скорости реакции. Распад COS в этой системе происходит в достаточной степени независимо от процесса восстановления диоксида серы. Попытки зарегистрировать CS_2 при распаде COS не дали результата ($[CS_2] < 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-1}$), т.е. доля канала



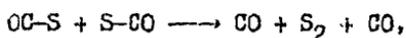
видимо, невелика, а основным является канал



Распад COS в присутствии CO происходит заметно медленнее, чем в присутствии только SO_2 или N_2 . Это может быть следствием влияния CO на обратный процесс. Поэтому наличие CO в исходной смеси объясняет более медленную скорость распада COS в изучаемой реакции по сравнению с распадом чистого COS . При этом также уменьшается степень распада за

счет смещения равновесия. В целом можно констатировать, что взаимодействие CO и SO_2 происходит с образованием COS и сопровождается последующим, в достаточной степени независимым процессом распада COS , в основном по каналу (10). Влияние исходных реагентов на распад COS сводится, видимо, к влиянию CO на смещение равновесия в обратной реакции.

Полученные из экспериментов оценки энергии активации процесса распада COS лежат в диапазоне 30-46 ккал/моль. Поскольку эта величина примерно в два раза меньше энергии отрыва атома серы от молекулы COS (73,7 ккал/моль), можно предположить бимолекулярный механизм распада через образование линейного комплекса



эндотермича которого близка к 40 ккал/моль. На Рис.6 приведены полученные кинетические кривые процесса взаимодействия диоксида серы с окисью углерода.

Было проведено также изучение кинетики широко применяемого в промышленности газофазного процесса взаимодействия диоксида серы с сероводородом (процесс Клауса) в диапазоне температур 600-900К. Результаты подтвердили основные выводы работы [9], включая порядок реакции по реагентам (I по H_2S и 0,5 по SO_2) и величину энергии активации $E \sim 14$ ккал/моль при $P > 300$ Торр.

Глава V посвящена описанию результатов кинетического моделирования процессов в системе C-S-O-H . Была разработана кинетическая модель процесса окисления сероводорода при повышенных температурах, удовлетворительно описывающая имеющиеся в литературе экспериментальные данные. Разработанная модель для процессов в системе C-S-O позволила описать литературные данные по кинетике окисления сероуглерода и сероокиси углерода, а также полученные в данной работе результаты по взаимодействию диоксида серы с оксидом углерода (Рис.6). Была предложена кинетическая модель процесса восстановления диоксида серы водородом, описывающая полученные экспериментальные результаты по кинетике этого процесса.

В главе VI рассмотрены технологические аспекты изучения кинетики в углерод-серосодержащих системах. В частности, были проведены эксперименты по совместному окислению метана

и сероводорода в статических условиях при давлении 440 Торр и температурах 600-1000 К. Установлено, что при окислении метана с примесью сероводорода происходит быстрое частичное окисление сероводорода до S_2 и SO_2 , соотношение между которыми определяется концентрацией кислорода. Далее происходит более медленный процесс восстановления образовавшегося SO_2 метаном до S_2 , а также процесс взаимодействия S_2 с метаном с образованием CS_2 . Только при избытке кислорода происходит достаточно полное превращение H_2S с близким к 100%-му выходом SO_2 . Процесс установления равновесия в системе лимитируется медленным процессом восстановления диоксида серы метаном.

Была проведена серия экспериментов по изучению выхода метанола - основного продукта неполного окисления метана в смеси состава $80\%CH_4+10\%O_2$ (остальное-He) с добавками до 2% H_2S . Добавление H_2S приводит к уменьшению скорости реакции и полного прироста давления. Присутствие уже 0,3% H_2S снижает максимальную скорость реакции в 2 раза, а 2% H_2S уменьшают ее примерно в 4 раза. При этом несколько снижается и выход метанола. Однако вплоть до концентраций H_2S , равных 0,8%, максимальная концентрация метанола снижается не более, чем на 15%, что свидетельствует о возможности использования слабосернистых природных газов для парциального окисления в метанол.

Для проверки этого предположения было проведено кинетическое моделирование процесса парциального окисления метана при высоких (100 атм.) давлениях. За основу модели была взята количественная неизотермическая модель окисления метана при высоких давлениях [10], дополненная соответствующими реакциями с участием соединений серы. Для моделирования были выбраны условия, близкие к оптимальным условиям проведения процесса неполного гомогенного окисления метана в метанол и формальдегид. Содержание сероводорода варьировали от 0 до 5% при концентрации кислорода в смеси 5%, давлении 100 атм и начальной температуре 673 К.

При моделировании были получены следующие результаты:

I. Добавление 0,5-5% сероводорода резко (на 3 порядка) сокращает время реакции окисления метана.

2. При значительном избытке кислорода практически весь сероводород окисляется до диоксида серы, но с ростом концентрации H_2S отношение $[SO_2]/[H_2S]_0$ падает (0,84 при 3% H_2S).

3. При значительном ($[O_2]/[H_2S] \geq 50$) избытке кислорода H_2S окисляется практически независимо от процесса окисления метана, но уже при $[O_2]/[H_2S] \sim 10$ сероводород и кислород вырабатываются до нуля практически одновременно, а при более низком избытке кислорода ($[O_2]/[H_2S] \leq 5$) сероводород вообще не окисляется полностью. Стационарная концентрация сероводорода растет с его начальной концентрацией.

4. С увеличением концентрации сероводорода увеличивается селективность образования метанола на израсходованный кислород ($[CH_3OH]/[O_2]$) при одновременном уменьшении селективности образования формальдегида ($[CH_2O]/[O_2]$).

Был также рассмотрен вопрос об оптимизации технологического процесса восстановления концентрированных сернистых газов цветной металлургии природным газом. На основании анализа полученных кинетических данных и опыта эксплуатации промышленных восстановительных агрегатов было предложено обеспечить режим устойчивого горения и получение максимальной температуры газов на первой стадии процесса путем разделения потока подаваемого природного газа на две части. Подача в зону горения только части природного газа при стехиометрическом соотношении метан-кислород или очень небольшом избытке метана (1-5%) при содержании диоксида серы по крайней мере до 20% позволяет не нарушая устойчивого горения смеси получать практически расчетную адиабатическую температуру газового потока, полностью убирая при этом кислород из сернистого газа. Остальную часть природного газа, идущую непосредственно на восстановление диоксида серы, необходимо подавать в уже нагретые газы отдельно, после зоны горения.

Раздельная подача части природного газа, идущей на восстановление диоксида серы, позволяет разделить процессы горения и восстановления. При этом можно добиться стабильного горения со стабильной конечной температурой, а неизбежные колебания концентрации диоксида серы в технологическом газе компенсировать объемом подаваемого для

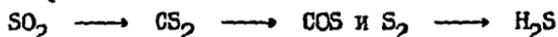
восстановления природного газа. Разделение процессов горения и восстановления существенно облегчит управление агрегатом, а также даст принципиальную возможность использовать для разогрева газов другие виды углеводородного топлива, включая жидкое и твердое, без изменения химии процессов восстановления. Устойчивость процесса горения можно существенно повысить за счет организации горения в режиме, близком к диффузионному, в частности, путем многосекционной подачи газа с использованием стабилизаторов горения. Такая конструкция реактора будет более свободна от различного рода неустойчивостей. При секционной подаче топливного газа уменьшается время горения за счет уменьшения длины факела пламени и, тем самым, повышается время, отводимое на процесс восстановления (при тех же габаритах агрегата), что, в конечном счете, увеличивает степень восстановления. Одновременная работа нескольких горелочных устройств исключает опасность образования в реакторе взрывоопасной смеси при срыве пламени в одном из них и обеспечивает более равномерный прогрев продуктов по всему сечению реактора.

Поскольку температура и скорость восстановления диоксида серы лимитируются пиролизом природного газа, естественно попытаться облегчить протекание процесса за счет ускорения или предварительного проведения этой стадии. Введение стадии предварительного пиролиза или окислительного крекинга позволяет использовать для восстановления диоксида серы в этом же самом реакторе не только газообразные, но и жидкие и твердые углеводороды, используя газообразные продукты их термической переработки, например, коксовый газ. Учитывая указанную выше возможность использования этих видов топлива и на стадии разогрева, такая организация процесса позволяет не связывать его только с наличием удобных источников природного газа.

В приложении дана сводка констант скорости газозажигательных реакций с участием серы и серосодержащих молекул и радикалов в системе S-H-O-S.

В В О Д Ы

1. Изучена кинетика термических газофазных процессов восстановления диоксида серы метаном и ацетиленом. Установлены общие закономерности восстановления диоксида серы углеводородами и продуктами их пиролиза. Показано, что начальной и лимитирующей стадией восстановления диоксида серы углеводородами является их термический пиролиз, а восстановление происходит при взаимодействии диоксида серы с продуктами пиролиза, прежде всего H_2 . Установлено, что присутствие диоксида серы не приводит к существенным изменениям в кинетике термического распада углеводородов. Основным и, по-видимому, единственным первичным стабильным продуктом восстановления диоксида серы углеводородами является сероуглерод, затем быстро распадающийся при взаимодействии непосредственно с диоксидом серы с образованием CO_2 , S_2 и других продуктов. Определена кинетика и последовательность выхода продуктов восстановления диоксида серы метаном



и зависимость конечного состава продуктов от исходного соотношения реагентов при восстановлении диоксида серы метаном.

2. Изучена кинетика пиролиза метана в области температур 1000-1400К. Определена зависимость скорости процесса и соотношения продуктов от условий проведения процесса. На основании литературных данных проведено обобщение на область 1000-1700К.

3. Изучена кинетика процесса восстановления диоксида серы водородом - основным газофазным продуктом пиролиза метана. Предложены реакции зарождения для этого процесса и оценены их кинетические параметры. Определены кинетические параметры процесса и зависимость степени восстановления диоксида серы и его превращения в сероводород от соотношения исходных реагентов. Предложена кинетическая модель процесса. Изучена кинетика восстановления диоксида серы продуктом этой реакции - сероводородом (процесс Клауса).

4. Изучена кинетика процесса восстановления диоксида

серы оксидом углерода. Показано, что процесс идет через образование промежуточного продукта - серооксида углерода. Предложена кинетическая модель процесса.

5. Проведено изучение кинетики процесса окисления слабосернистых природных газов. Показана принципиальная возможность их использования в технологических процессах, в частности, при неполном окислении природного газа в метанол и формальдегид при высоких давлениях.

7. Проведено исследование ряда элементарных процессов в C-S-O-H системах, в частности, многоканальных реакций атомов кислорода $O(^3P)$ с этиленом, пропаном, 2-бутеном, кетеном, молекулярного кислорода с метиленом (CH_2), метилперекисных радикалов CH_3OO с диоксидом серы. Определены константы скорости соответствующих процессов, а для многоканальных реакций получены данные по соотношению каналов и их зависимости от давления. Особенно подробно исследована реакция атомов кислорода $O(^3P)$ с этиленом как модель процессов взаимодействия бирадикалов с несимметричными соединениями. Предложен механизм реакции, учитывающий неадиабатические переходы между состояниями различной мультиплетности и объясняющая имеющиеся экспериментальные данные по соотношению каналов в этой реакции. На основании модели предсказана зависимость брутто-константы скорости этой реакции от давления, подтвержденная экспериментально. Показана возможность приложения предложенной модели к реакции атомов кислорода с пропаном и обсуждена возможность ее обобщения на реакции атомов кислорода с другими олефинами.

8. На основании анализа констант скорости элементарных реакций в системе C-S-O-H и имеющейся совокупности экспериментальных данных по кинетике соответствующих процессов предложены кинетические механизмы газофазных процессов окисления сероводорода при повышенных температурах, окисления сероуглерода и серооксида углерода, восстановления диоксида серы водородом и оксидом углерода, удовлетворительно описывающие всю совокупность литературных кинетических данных в соответствующей температурной области.

9. На основании проведенного кинетического анализа

предложена оптимальная технологическая схема промышленного процесса восстановления отходящих концентрированных сернистых газов природным газом, позволяющая повысить стабильность работы восстановительных агрегатов и увеличить степень восстановления и выхода целевого продукта - элементарной серы.

Основной материал диссертации опубликован в следующих работах:

1. Aleksandrov E.N., Arutyunov V.S., Dubrovina I.V., Kozlov S.N. Nonlaser resonance fluorescence. Application to multi-channel oxidation and rarefied flames. // Oxidation communication. -1983. №3-4. P.327-339.

2. Александров Е.Н., Арутюнов В.С., Дубровина И.В., Козлов С.Н. Изучение многоканальных реакций атомов кислорода с ацетиленом, метилацетиленом и алленом методом резонансной флуоресценции. // Химическая физика. -1983. -Т.2. -С.1050-1053.

3. Александров Е.Н., Арутюнов, В.С., Веденеев В.И., Князев В.Д., Козлов С.Н. О выходе атомов водорода в реакции атомов $O(^3P)$ с этиленом. // Хим. физика, -1987, -Т.6, -№10, -С.1413-1420.

4. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Ушаков В.А. Петров Ю.П., Зборовский А.Г. Изучение кинетических закономерностей восстановления диоксида серы метаном. Отчет. ИХФ АН СССР. 1987. Гос.регистрация №О1.86.О.126222. Инв.№02.88.0003231

5. Aleksandrov E.N., Arutyunov V.S., Vedeneev V.I., Knjazev V.D., Kozlov S.N. Rearrangement of channels in reaction of $O(^3P)$ atoms with ethylene. // 10-th International Symposium on Gas Kinetic. Swansea. 1988. Abstracts of papers. -A10.

6. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Ушаков В.А. Петров Ю.П., Князев В.Д., Зборовский А.Г. Исследование механизма гомогенного восстановления диоксида серы метаном с целью выяснения возможности снижения температуры процесса. Отчет ИХФ АН СССР. 1988. Гос.регистрация №О1.86.О.126222. Инв.№02.89.0016589.

7. Арутюнов В.С., Князев В.Д. Тетлоновое вакуумное уплотнение оптических окон кварцевых реакторов. // ПТЭ. -1989. -№.2. -С.201-202.

8. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Князев В.Д. Исследование реакции атомов $O(^3P)$ с этиленом при низких давлениях. // Хим.физика. -1989. -Т.8. -№ 4. -С.501-504.

9. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Ушаков В.А., Шумова В.В. Кинетика восстановления диоксида серы водородом в области температур 1000-1200К. // Кинетика и катализ. -1990. -Т.31. -№1. -С.13-18.

10. Чернышева А.В., Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. Константы скорости газозазных реакций с участием серы и серосодержащих радикалов и молекул в системе S-H-O-S. // Химическая физика. -1990. -Т.9. -№1. -С.98-115.

11. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Ушаков В.А. Чернышева А.В. Разработка количественной модели процессов восстановления диоксида серы продуктами термического превращения природного газа с целью выдачи рекомендаций по разработке усовершенствованной конструкции топочной камеры реактора-генератора серного цеха ОПК ПХВ. Отчет ИХФ АН СССР. 1990. Гос.регистрация №01.86.0.126235. Инв.№02.90.0041691.

12. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Ушаков В.А., Чернышева А.В. Кинетика восстановления диоксида серы. II. Восстановление оксидом углерода. // Кинетика и катализ. -1990. -Т.31. -№5. -С.1053-1058.

13. Arutyunov V.S., Vedeneev V.I., Knjazev V.D. The reactions of $O(^3P)$ atoms with ethylene at low pressure. // 11-th International Symposium on Gas Kinetic. Assisi. 1990. Abstracts of papers. -C19.

14. Arutyunov V.S., Bassevich V.Ya., Chernyshova A.V., Ushakov V.A., Vedeneev V.I. Study of the SO_2+CO reaction. // 11-th International Symposium on Gas Kinetic. Assisi. 1990. Abstracts of papers. -C20.

15. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Князев В.Д. О выходе атомов водорода в реакциях атомов $O(^3P)$ с пропиленом и 2-бутиленом. // Хим. физика. -1990. -Т.9. -№10. -С.1383-1387.

16. Чернышева А.В., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Арутюнов В.С. К механизму газофазного окисления сероводорода при повышенных температурах. // Изв.АН СССР. сер.хим. -1990. -#9. -С.1956-1966.

17. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Мошкина Р.И., Ушаков В.А. Пиролиз метана в статических условиях в области температур 1100-1400К. // Кинетика и катализ. -1991. -Т.32. -#2. -С.267-273.

18. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Князев В.Д. О соотношении каналов в реакции атомов кислорода с этиленом. // Армянский химический журнал. -1991. -Т.44. -#2. -С.71-79.

19. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В., Ушаков В.А., Чернышева А.В. Кинетика восстановления диоксида серы. II. Образование сероводорода при взаимодействии диоксида серы с водородом. // Кинетика и катализ. -1991. -Т.32. -#5. -С.1236-1240.

20. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В., Ушаков В.А. Кинетика восстановления диоксида серы. М. Кинетика распада реагентов при взаимодействии диоксида серы с метаном. // Кинетика и катализ. -1991. -Т.32. -#5. -С.1240-1244.

21. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В. Кинетика восстановления диоксида серы. V. Кинетика образования продуктов взаимодействия диоксида серы с метаном. // Кинетика и катализ. -1991. -Т.32. -#6. -С.1295-1301.

22. Арутюнов В.С., Веденеев В.И. Пиролиз метана в области температур 1000-1700К. // Успехи химии. -1991. -Т.60. -#12. -С.2663-2684.

23. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Князев В.Д. Исследование выхода атомов водорода в реакции $\text{CH}_2 + \text{O}_2$ в системе $\text{O}/\text{CH}_2\text{CO}/\text{O}_2$. // Хим.физика. -1992. -Т.11. -#4. -С.534-539.

24. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В., Чернышова А.В. Кинетика восстановления диоксида серы. I. Механизм восстановления диоксида серы оксидом углерода. // Кинетика и катализ. -1992. -Т.33. -#3. -С.487-490.

25. Knjazev V.D., Arutyunov V.S., Vedeneev V.I. The mechanism of $O(^3P)$ atom reaction with ethylene and simple olefines. // Int.J.Chem.Kinet. -1992. -V.24. -P.545-561.

26. Arutyunov V.S., Vedeneev V.I., Krymov N.Yu., Cherbakov P.M., Sedykh A.D. Some features of methane oxidation at high pressures. // Catal.Today. -1992. -V.13. -P.613-616.

27. Чернышева А.В., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Арутюнов В.С. К механизму газофазного окисления сероуглерода при повышенных температурах (система C-S-O). // Изв.АН СССР. сер.хим. -1992. -№4. -С.812-822.

28. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Крымов Н.Д., Радченко М.Н., Седых А.Д. Перспективы автономных малотоннажных процессов переработки углеводородных газов. // Газовая промышленность. -1992. -№7. -С.19-20.

29. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Басевич В.Я., Ушаков В.А. Способ получения элементарной серы из газов, содержащих диоксид серы. // Заявка №4892232/26, приоритет от 26.II.90, решение о выдаче патента от 20.I2.91.

30. Никиша Л.В., Поляк С.С., Арутюнов В.С., Веденеев В.И. К вопросу о константе скорости реакции метилперекисных радикалов с диоксидом серы. // Кинетика и катализ. -1992. -Т.33. -№5-6. -С.1010-1015.

31. Арутюнов В.С. Кинетика газофазных процессов в углерод-серосодержащих системах. // Успехи химии. -1992. -Т.61. -№11. -С.101-127.

32. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. Пути повышения эффективности переработки богатых сернистых газов цветной металлургии. // Химическая промышленность. -1992. -№11. -С.640-644.

33. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В. Кинетика восстановления диоксида серы. VII. Взаимодействие диоксида серы с ацетиленом. // Кинетика и катализ. -1993. -Т.34. -№1.

34. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Никиша Л.В., Поляк С.С., Романович Л.Б., Соколов О.В. Кинетика совместного окисления смесей метана и сероводорода. // Кинетика и катализ. -1993. -Т.34. -№2.

Цитируемая литература:

1. Cvetanovic R.J., Singleton D.L. Reaction of oxygen atoms with olefins. // Rev. Chem. Intermediates. -1984. -V.5. -P.183-226.

2. Cvetanovic R.J. Evaluated chemical kinetic data for the reaction of atomic oxygen $O(^3P)$ with unsaturated hydrocarbons. // J.Phys.Chem.Ref.Data. -1987. -V.16. -P.261-326.

3. Knjazev V.D., Arutyunov V.S., Vedenev V.I. The mechanism of $O(^3P)$ atom reaction with ethylene and simple olefins. // Int.J.Chem.Kinet. -1992. -V.24. -P.545-561.

4. Dupuis M., Wendoloski J.J., Takada T., Lester W.A. Theoretical study of electrophilic addition: $O(^3P) + C_2H_4$. // J.Chem.Phys. -1982. -V.76. -P.481-487.

5. Hunziker H.E., Knappe H., Wendt H.R. Photochemical modulation spectroscopy of oxygen atom reactions with olefins. // J.Photochem. -1981. -V.17. -P.377-387.

6. Seidler V., Temps F., Wagner H. Gg. Kinetics of the reactions of $CH_2(X^3B_1)$ radicals with NO and NO_2 . // J.Phys.Chem. -1989. -V.93. -P.1070-1073.

7. Washida N., Hatakeyama S., Takagi H., Kyogoku T., Sato S. Reaction of ketenes with atomic oxygen. // J.Chem.Phys. -1983. -V.78. -P.4533-4540.

8. Sander S.P., Watson R. T. A kinetics study of the reaction of SO_2 with CH_3O_2 . // Chem.Phys.Lett. -1981. -V.77. -P.473-475.

9. Теснер Л.А., Немировский М.С., Мотиль Д.Н. Кинетика реакции Клауса при $800-1200^\circ$. // Кинетика и катализ. -1989. -Т.30. -С.1015-1019.

10. Веденев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Зейтельбойм М.А. Количественная модель окисления метана при высоких давлениях. I. Описание модели. // Кинетика и катализ. -1988. -Т.29. -С.7.

Подп. в печ. 26.01.92г. Гир. 70 экз. Заказ № 1012

Централизованная типография ГА "Союзстройматериалов"