

УДК 541.127

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В УГЛЕРОД-СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

© 1992 г. Арутюнов В.С.

Обобщены данные по изучению кинетики процессов в углерод-серосодержащих газофазных системах, имеющих большое значение для процессов горения сернистых топлив, восстановления промышленных сернистых газов, промышленного получения серы, сероуглерода и ряда других.

Библиография – 87 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2078
II. Роль соединений серы и их трансформация в процессах горения и окисления углеводов	2079
III. Газофазное восстановление диоксида серы углеводородами	2084
IV. Получение сероуглерода и сероокиси углерода в газофазных процессах	2091
V. Кинетика и механизм процессов в системе C-S-O	2093
VI. Совместное окисление, фотолиз и радиоллиз углерод- и серосодержащих соединений	2096
VII. Взаимодействие углерод- и серосодержащих молекул в атмосферных процессах	2099

I. ВВЕДЕНИЕ

Кинетику газофазных реакций с участием даже основных серосодержащих молекул трудно отнести к разряду хорошо изученных процессов. Основные результаты связаны с изучением трансформации серосодержащих соединений в атмосфере [1, 2], их роли в процессах горения и высокотемпературной коррозии [3, 4] и ряда модельных процессов (окисление сероводорода [5], сероуглерода [6] и некоторые другие). В последнее время постоянно возрастает практическое значение газофазных процессов с одновременным участием серосодержащих и углеродсодержащих соединений. Это очистка и переработка сернистых природных газов [7, 8], восстановление концентрированных промышленных сернистых газов углеводородами [9, 10], производство газовой серы [9, 11] и сероуглерода [12] и др. Необходимость разработки новых и оптимизации существующих промышленных процессов вызывает естественный интерес к кинетике и механизму этих реакций. К сожалению, кинетика газофазных реакций с участием соединений серы и углерода, за исключением нескольких модельных реакций (окисление CS_2 и COS), исследована очень слабо. Крайне скудны данные по константам скорости элементарных реакций с участием углерод- и серосодержащих частиц [13]. Определенные трудности возникают при попытках распространения общепринятых представлений об определяющей роли радикальных процессов в сложных газофазных реакциях, так ярко продемонстрированных при описании процессов окисления углеводородов, на кинетику процессов с участием серосодержащих молекул.

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить известные данные по кинетике газофазных процессов в системах, содержащих соединения серы и углерода.

II. РОЛЬ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ И ИХ ТРАНСФОРМАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Содержание серы в различных видах углеводородного топлива колеблется в очень широких пределах, составляя в некоторых случаях десятки процентов. Интерес к химии процессов горения с участием соединений серы связан с тремя основными проблемами: 1) влиянием серных соединений непосредственно на процессы горения; 2) проблемой загрязнения атмосферы содержащими серу продуктами сгорания, в основном SO_2 [3]; 3) проблемой высокотемпературной сернистой коррозии, основную роль в которой играют молекулы SO_3 [4, 14].

Практически исчерпывающий обзор работ по горению в серосодержащих системах, выполненных до 1972 г., дан в [15]. Присутствие серы даже в количестве менее 1%, особенно в богатых смесях, существенно влияет на все характеристики процесса, т.е. на температуру, скорость распространения пламени, сажеобразование, образование NO_x . Эти эффекты являются прямым проявлением химии серы и прежде всего ее воздействия на концентрацию радикалов в пламени. Наиболее подробно исследована химия соединений серы в водородных пламенах. Поскольку эти же процессы доминируют и в углеводородных пламенах, представляется целесообразным коротко рассмотреть их в данной главе.

И эксперименты и численное моделирование показывают, что даже в богатых пламенах SO_2 является доминирующим серосодержащим соединением независимо от того, в составе какого соединения сера вводится в пламя, хотя для богатых смесей образование H_2S , S_2 и других восстановленных соединений серы гораздо предпочтительнее с точки зрения термодинамики [16]. С другой стороны, даже в очень бедных смесях редко удастся обнаружить триоксид серы SO_3 в количестве, превышающем несколько процентов от концентрации SO_2 , что также плохо согласуется с ожидаемым при термодинамическом равновесии [15]. Элементарная сера S_2 – второе по значению серосодержащее соединение в пламенах, но ее концентрация также не достигает равновесных значений. Увеличение концентрации SO_2 в богатых пламенах приводит к преимущественному увеличению образования S_2 за счет H_2S [16].

Важнейшей чертой серосодержащих пламен является их двухстадийный характер.

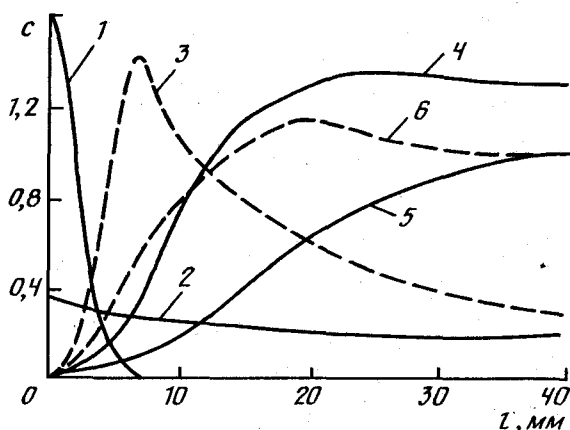
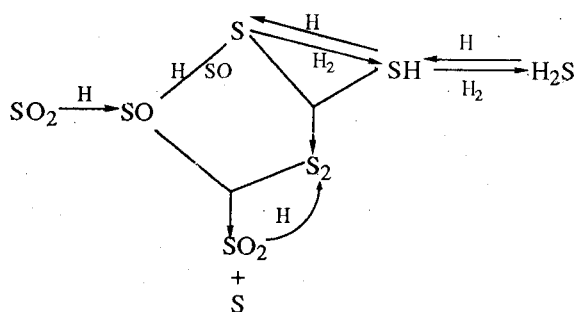


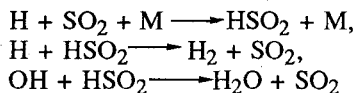
Рис. 1. Экспериментальные профили концентраций (c – мольная доля) продуктов ламинарного водородного пламени $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$, содержащего 3% SO_2

($\phi = 2,0$ [Ar] = 37%, $p = 150$ Торр) [16]; 1 – $[\text{O}_2] \cdot 12,8$; 2 – $[\text{SO}_2] \cdot 10$; 3 – $[\text{SO}] \cdot 400$; 4 – $[\text{S}_2] \cdot 300$; 5 – $[\text{H}_2\text{S}] \cdot 300$; 6 – $[\text{SH}] \cdot 4000$; l – расстояние вдоль пламени

Даже после завершения основных процессов горения, соединения серы продолжают непрерывные процессы перестройки, связанные с изменением температуры и концентраций радикалов. Из подробного экспериментального и теоретического исследования серосодержащих водородных пламен [16] следует, что основным промежуточным продуктом, через который образуются все восстановленные соединения серы, является SO, быстро образующийся в основной реакционной зоне в присутствии высоких концентраций радикалов, однако его концентрация резко падает после завершения основного процесса горения (рис. 1). Восстановленные соединения серы (S_2 , SH, H_2S) начинают образовываться уже после прохождения максимума концентрации SO, причем профили концентраций S_2 и H_2S примерно одинаковы. Большую роль в химии соединений серы в пламенах играют процессы диффузии. Практически все восстановленные соединения серы, образованные на более поздних стадиях процесса, диффундируют обратно в зону более низких температур и более высоких концентраций радикалов, где вступают в экзотермические реакции с образованием более высокоокисленных соединений. Важным выводом работы [16], подтвержденным математическим моделированием, является то, что образование всех восстановленных соединений серы происходит через образование атомов S, как показано на диаграмме превращений серосодержащих соединений в ламинарном водородном пламени в зоне окончания основных процессов окисления



Наиболее значительное влияние серы на процессы в пламенах связано с ее каталитической ролью в процессах рекомбинации радикалов. Согласно механизму, предложенному в [17],

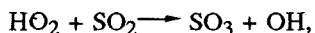


присутствие серы существенно влияет на концентрацию ведущих цепной процесс радикалов. Так, согласно расчетам [16], присутствие до 3% серы понижает максимальную концентрацию атомов H в два раза, а их концентрацию в послепламенной зоне более чем на порядок. Это, естественно, приводит к экспериментально наблюдаемому уменьшению скорости распространения пламени и повышению температуры в относительно холодных богатых пламенах почти на 100° [16, 18].

Хотя основные активные серосодержащие частицы S, SO и SH хорошо экспериментально идентифицируются в пламенах, попытки зарегистрировать в пламенах радикалы HSO_2 и HSO_3 , ответственные, согласно существующим представлениям, за каталитическую рекомбинацию радикалов, пока оставались безуспешными, несмотря на то, что, согласно расчетам, HSO_2 очень быстро образуется в пламени, а величина энергии связи H-SO₂ по оценкам превышает 48,5 и, возможно, достигает 63 ккал/моль [19]. Тем не менее реальное существование этих радикалов вряд ли возможно подвергнуть сомнению. Их исключение из кинетических схем приводит к 10–100-кратному занижению концентраций восстановленных соединений серы по сравнению с реально наблюдаемыми величинами. Помимо указаний на образование этих радикалов в твердых матрицах имеются экспериментальные свидетельства

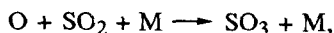
существования в газовой фазе радикалов HSO_3 с временем жизни около 1 мкс [20]. Каталитическое влияние SO_2 , понижающее концентрацию радикалов в пламени, вызывает существенный сдвиг в распределении серосодержащих частиц в сторону образования более восстановленных соединений серы [16].

Имеются экспериментальные указания [21] на возможность существования при определенных условиях противоположного эффекта промотирования процессов медленного окисления за счет реакции



однако этот вопрос требует более тщательного изучения.

Среди процессов в послепламенной зоне серосодержащих пламен важнейшими являются процессы образования и распада триоксида серы. Как уже отмечалось, даже при большом избытке кислорода SO_3 редко образуется в количестве, превышающем несколько процентов от концентрации SO_2 . Тем не менее присутствие даже таких небольших количеств SO_3 имеет существенное значение для кинетики и особенно для технологии процессов горения. Основным каналом образования SO_3 является реакция



поэтому, например, количество SO_3 , образующееся при окислении монооксида углерода, где концентрации атомов кислорода высоки, значительно выше, чем в водородных и углеводородных пламенах. По этой же причине добавление в пламя веществ, быстро реагирующих с атомами кислорода, приводит к заметному уменьшению концентрации SO_3 [15]. Эти вопросы теснейшим образом связаны с проблемой сернистой коррозии.

Рассмотренные выше процессы с участием серосодержащих молекул являются в одинаковой степени доминирующими как в водородных, так и в углеводородных пламенах и кратко упомянуты в настоящем обзоре для того, чтобы дать более полное представление о роли серы в процессах окисления. Специфика собственно углеводородных серосодержащих пламен связана с образованием таких соединений, как CS_2 , COS и сероорганических соединений, и изучена гораздо хуже. Очень мало известно о влиянии SO_2 на кинетику процессов медленного окисления углеводородов. В [22] было показано, что даже при 200—250° С при добавлении SO_2 в реагирующую смесь, содержащую метан, *n*-гексан, метанол или диметиловый эфир, происходит образование SO_3 . Однако в других работах по медленному окислению органических соединений [23] только присутствие или образование оксидов азота в смеси приводило к заметному расходованию SO_2 , на основании чего было сделано предположение о том, что при температурах ниже 700° С скорость взаимодействия SO_2 с кислородсодержащими радикалами (помимо атомов О) пренебрежимо мала. Ингибирующее влияние SO_2 также проявляется в необходимости увеличения парциального давления органических соединений, необходимого для возвращения смеси в области воспламенения [23]. Повидимому, в процессе воспламенения SO_2 конкурирует с горючим за возможность вступить во взаимодействие со свободными радикалами. Наблюдается хорошая корреляция между необходимой добавкой углеводорода для компенсации влияния данного количества SO_2 и числом С—С-связей в молекуле (рис. 2). Так как перед быстрым окислительным распадом органической молекулы должен произойти разрыв С—С-связей, наблюдаемая корреляция позволяет предположить, что SO_2 некоторым образом способен препятствовать такому разрыву.

Кинетика образования серосодержащих продуктов при различных условиях окисления углеводородов для различных углеводородов и серосодержащих молекул исследована в [3]. Исследовали пламена пропана, метана, ацетилен, а также водорода и его смеси с оксидом углерода в диапазоне температур 1580—1800 К. В

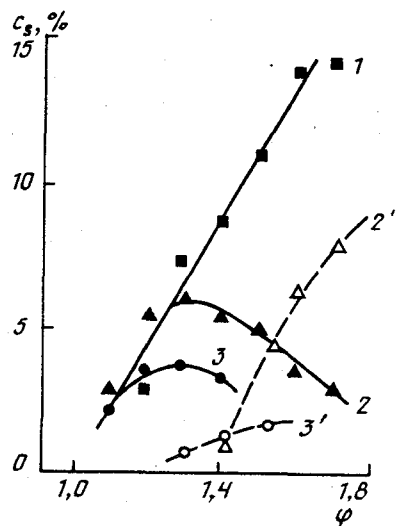
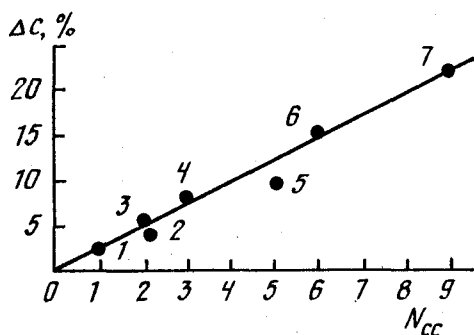


Рис. 2. Влияние диоксида серы на изменение пределов воспламенения углеводородов. Необходимое увеличение концентрации углеводорода (Δc , %) при добавлении 20 Торр SO_2 к его смеси с 200 Торр кислорода ($T = 700^\circ\text{C}$) [15]; N_{CC} — число связей C—C в углеводороде; 1 — этан, 2 — ацетон, 3 — этилен, 4 — ацетилен, 5 — *n*-гексан, 6 — циклогексан, 7 — бензол

Рис. 3. Содержание серы (c_s) в виде сероводорода 1–3 и сероуглерода 2', 3' в водородных и углеводородных пламенах при различных величинах ϕ ($T = 1802\text{ K}$, $p = 0,92\text{ атм.}$) [3]; 1 — H_2 ; 2, 2' — C_2H_2 ; 3, 3' — C_3H_8

качестве серосодержащих добавок использовали 0,23 мол. % тиофена $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ и H_2S или 0,23–0,4 мол. % SO_2 . Относительное отклонение состава смеси от стехиометрического отношения горючее–окислитель варьировали в пределах $\phi = 0,6 - 1,7$.

При горении углеводородов с добавками H_2S или SO_2 обнаружены следующие стабильные серосодержащие продукты: SO_2 , SO_3 , H_2S , COS и CS_2 . При использовании в качестве серосодержащей добавки $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ он также обнаруживается в продуктах горения. Другие сероорганические молекулы, включая меркаптаны, не были обнаружены. Для неуглеводородных пламен помимо SO_x был обнаружен только H_2S . Как уже отмечалось, SO_2 всегда является доминирующим продуктом. В бедных смесях на долю SO_3 приходится не более 2–3% всей серы, а в богатых смесях суммарное содержание серы во всех остальных соединениях ($\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + 2\text{CS}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) не превышает 20% (баланс содержания серы был определен для пропанового пламени при 1700 K). Тип соединения, содержащего вводимую серу, не оказывал значительного влияния на выход H_2S , CS_2 и COS . В отличие от линейного роста выхода H_2S в водородном пламени при росте величины ϕ в углеводородных пламенах этот рост происходит только до определенной величины ϕ , которая соответствует началу появления CS_2 и COS (рис. 3). Начало падения концентрации H_2S совпадает также с появлением значительных количеств несгоревшего углеводорода, что свидетельствует о предпочтительном образовании CS_2 и COS при возрастании количества несгоревшего углеводорода в газах. Как будет показано ниже (гл. III), CS_2 действительно становится основным первичным серосодержащим продуктом при большом недостатке окислителя в системе.

Повышение температуры, естественно, увеличивает роль лабильных соединений серы, поэтому в пламенах при 1500–2000°C равновесные концентрации этих лабильных частиц могут достигать значительных величин. При таких высоких температурах можно ожидать достижения термодинамически равновесного состава

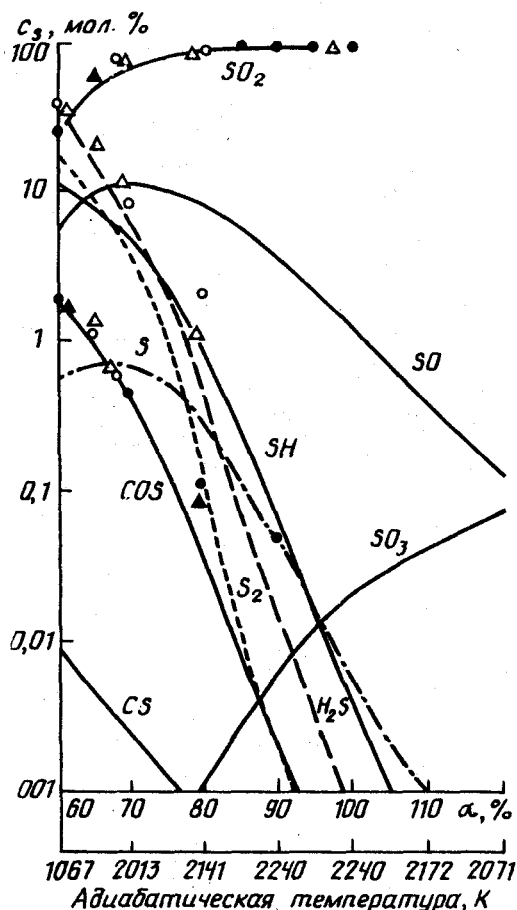


Рис. 4. Равновесное распределение серосодержащих компонентов в пропан-воздушном пламени при начальном содержании 1% SO_2 ; точки соответствуют экспериментальным измерениям [15, 24]; α – отношение горючее – воздух (% от стехиометрического)

этих продуктов в пламенах, однако при охлаждении газов это равновесие может быть заморожено до их полного остывания. Термодинамические расчеты состава продуктов углеводородных пламен, содержащих серу, были проведены в [24]. Результаты представлены на рис. 4 как функция отношения горючее–воздух (в виде доли от стехиометрического соотношения $\phi = 1$). Даже при 20%-ном недостатке воздуха 90% серы присутствует в виде SO_2 , а остальная часть почти полностью представлена SO . Только при 40%-ном недостатке воздуха наряду с SO_2 также в значительных количествах присутствуют H_2S , S_2 и SH . Однако при 20%-ном избытке воздуха менее 0,1% серы представлено в виде SO_3 . Интересно отметить, что расчет составов серосодержащих водородных пламен дает аналогичные результаты [4].

Практически совершенно не исследована кинетика совместного окисления углеводородов и серосодержащих соединений при их сопоставимых концентрациях. Практический интерес к этим вопросам связан прежде всего с переработкой природного газа с высокой (более 10%) концентрацией диоксида серы и процессами восстановления концентрированных сернистых газов углеводородами. Большое различие в реакционной способности сероводорода и сероорганических соединений по

сравнению с алканами, особенно метаном, позволяет предполагать возможность достаточно независимого протекания процессов окисления этих соединений, что более подробно будет рассмотрено в гл. VI. Некоторые данные о влиянии больших концентраций SO_2 на процесс горения смесей природного газа с воздухом и кислородом приведены в [25]. Если мыс полуострова пределов распространения пламени в смеси природный газ–воздух–диоксид углерода соответствует содержанию 25% CO_2 в смеси, то для диоксида серы это значение сокращается до 16% SO_2 . Так как в интервале 1100–1800°C CO_2 и SO_2 почти не отличаются по термодинамическим свойствам, повышенное пламегасящее действие SO_2 по сравнению с CO_2 , видимо, связано с химическим ингибирующим действием SO_2 на цепной процесс горения метана. Для смесей природного газа с кислородом различие влияния CO_2 и SO_2 еще менее выражено, видимо, из-за большей интенсивности горения кислородных пламен [25].

Нами были проведены эксперименты по определению пределов устойчивого горения метан-воздушных смесей с добавками до 20% диоксида серы. Результаты хорошо согласуются с полученными в [25]. И хотя диоксид серы и проявляет несколько более сильное ингибирующее действие, чем диоксид углерода, это различие не столь драматично, как можно было бы ожидать, исходя из данных работ с низким концентрациями диоксида серы. Очевидно, при повышении концентрации диоксида серы меняется химизм происходящих процессов, и роль диоксида серы не исчерпывается его участием в каталитической рекомбинации радикалов, особенно в процессах горения богатых смесей, где он может стать поставщиком недостающего для окисления кислорода. Полученные результаты указывают на принципиальную возможность устойчивого горения метан-воздушных смесей с концентрацией диоксида серы до 20%.

К сожалению, до сих пор, видимо, даже нет возможности построить более или менее адекватные кинетические модели трансформации серосодержащих соединений в процессах горения углеводородов, и все предпринимаемые в этом направлении попытки носят в основном спекулятивный характер.

III. ГАЗОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Наиболее обширная группа кинетических исследований в углерод-серосодержащих системах связана с восстановлением промышленных сернистых газов различными углеводородами. Для этой цели применяли твердые, жидкие и газообразные углеводороды [9], но в настоящее время, видимо, наиболее разработано применение именно газообразных углеводородов (природного газа).

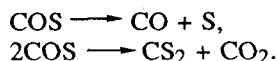
Процесс высокотемпературного гомогенного восстановления концентрированных сернистых газов природным газом прошел промышленные испытания на Норильском горно-металлургическом комбинате при переработке отходящих газов металлургических производств с концентрацией диоксида серы до 20%. Помимо очистки отходящих концентрированных сернистых газов производится товарная сера [10]. На стадии высокотемпературного восстановления выход серы составляет 55–60%. Общий выход серы с учетом последующего каталитического довосстановления по методу Клауса – 80–85%. Процесс был впервые запатентован в 1933 г. [26], а опробован в промышленности в 40-х годах [27, 28], но до сих пор не было даже самых общих представлений о его механизме.

Имеющиеся данные по термодинамике восстановления диоксида серы метаном показывают, что при температурах 1250–1350°C реакция может протекать почти полностью. В [29] приведены данные о составе равновесных газовых смесей, найденные с учетом побочных реакций. Из них следует, что равновесный выход серы растет с ростом температуры и увеличением молярного соотношения $\text{SO}_2:\text{CH}_4$, достигая 100% при $\text{SO}_2/\text{CH}_4 = 2$ и $T > 1300^\circ\text{C}$. Кроме того, равновесный выход серы увеличивается при уменьшении давления.

Среди первых работ, в которых изучалась кинетика гетерогенно-гомогенного

процесса восстановления диоксида серы метаном – работы Юшкевича с соавт. [30], Завадского с соавт. [31] и Уолкера [32]. Юшкевич изучал кинетику двухстадийного процесса восстановления диоксида серы метаном при 700–1000°C на боксите с последующей конверсией газообразных соединений серы при 370°C на этом же катализаторе. При содержании диоксида серы, равном 14,7%, соотношении $\text{SO}_2/\text{CH}_4=2$ и объемной скорости 350 ч^{-1} выход серы составлял 85% при 900°C, 82% при 800°C и 13% при 700°C соответственно. Согласно этим работам до температуры 1000°C реакция является гетерогенно-каталитической, причем в состоянии термодинамического равновесия продуктами должны быть сера или сероуглерод [32]. При малых соотношениях $N = \text{SO}_2/\text{CH}_4$, т.е. при избытке метана, восстановление идет до сероводорода.

Завадский [31], изучавший процесс в кварцевых реакторах при соотношении $N=2,2\text{--}3,4$ и температурах 820–1135°C обнаружил, что на кварце реакция идет лишь при $T>800^\circ\text{C}$, причем до 1050°C она протекает, по-видимому, гетерогенно, а выше 1050°C – в газовой фазе. При этом помимо элементарной серы образуются большие количества COS и CS_2 . Образование больших количеств COS противоречит термодинамическим соображениям, поэтому автор высказал предположение, что на кварце процесс задерживается на промежуточной стадии, а сероокись углерода неустойчива и может разлагаться по двум направлениям:



Беркман и Кушнир [33] детально исследовали метановый процесс в струевом кварцевом реакторе и считают, что вывод об образовании больших количеств COS сделан на основе ненадежных методов анализа, а сероуглерод является основным и первичным продуктом неравновесного восстановления диоксида серы метаном. Было исследовано также влияние соотношения реагентов $N = \text{SO}_2/\text{CH}_4$ на состав продуктов при 800°C. Из полученных данных видно, что основным продуктом восстановления во всех случаях является сероуглерод, причем выход его практически не зависит от соотношения реагентов и составляет приблизительно $2/3$ восстановленной серы. Поэтому также почти постоянна сумма $\text{H}_2\text{S} + \text{S}$, причем в широком интервале $N > 0,4$ образуется в основном сера, и лишь при очень высокой концентрации метана ($N < 0,4$) преимущественным продуктом становится сероводород. Продукты окисления метана, CO и CO_2 , находятся приблизительно в соотношении 2:1.

Повышение температуры увеличивает степень восстановления (при постоянной скорости подачи газов $V = 22 \text{ мл/мин}$) и понижает выход сероуглерода [33]. Уменьшение выхода сероуглерода при низких значениях N (избыток восстановителя) приводит к увеличению выхода сероводорода при постоянном выходе серы. При высоких значениях N уменьшение выхода сероуглерода сопровождается увеличением выхода серы, а сероводород практически отсутствует. Продуктами окисления метана являются CO и CO_2 , причем при $N < 1$ из-за недостатка окислителя SO_2 повышение температуры приводит к значительному увеличению выхода CO, а при $N > 2$, наоборот, увеличивает выход двуокиси углерода. Отмечается также зависимость скорости (степени) восстановления при 800°C от сорта кварца (непрозрачный кварц примерно в 2 раза более активен) и от времени его использования [33]. Со временем каталитическая активность падает почти в 4 раза, причем ни прокаливание в токе кислорода, ни обработка горячими кислотами не повышают установившейся каталитической активности кварца. Однако ни различная каталитическая активность разных сортов кварца, ни изменение времени контакта, ни падение активности со временем не влияют на относительное распределение серосодержащих продуктов восстановления диоксида серы метаном, а только изменяют степень (т.е. скорость) восстановления.

Восстановление метаном диоксида серы при концентрациях от 10 до 100% и при более высоких температурах вплоть до 1250°C исследовалось в [29]. Процесс

проводили в струевых кварцевых реакторах с внутренним диаметром 4–23 мм и длиной 38–100 мм при постоянном расходе смеси 2,4 л/ч. Отмечается, что при 900°C и иногда при 1100°C в реакционной зоне наблюдалось выделение углерода, но при 1250°C этого уже не наблюдали. Проводили также опыты по восстановлению бытовым газом, содержащим по данным хроматографического анализа около 14% этана, 80% пропана и некоторое количество метана и азота. Результаты опытов при 1100 и 1250°C были примерно такими же, как и при восстановлении метаном.

В работах [29, 32] делается вывод о том, что скорость восстановления диоксида серы метаном контролируется скоростью его пиролиза. Описывая скорость пиролиза метана уравнением первого порядка:

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = K[\text{CH}_4] = A \exp(-E/RT) [\text{CH}_4]$$

и принимая для константы скорости значение $K = 7,08 \cdot 10^{13} \exp(-87250/RT) \text{ с}^{-1}$, в [29] рассчитали кинетику пиролиза метана и сравнили ее с экспериментально полученной кинетикой превращения диоксида серы. Получено удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных кривых.

Представляет интерес вывод работ [34, 35] о том, что диоксид серы вступает в реакцию с метаном только после полной выработки кислорода. Эти результаты получены при изучении кинетики взаимодействия и выхода продуктов в системе $\text{SO}_2\text{--CH}_4\text{--O}_2$ в струевых условиях в присутствии катализатора ($T = 732\text{--}831^\circ\text{C}$).

Ряд интересных для понимания механизма процесса данных получен также в ходе практических работ по извлечению серы из богатых металлургических газов. В частности, технологические параметры высокотемпературного процесса существенно зависят от начальной концентрации кислорода в перерабатываемых газах [36], наличия в них водяных паров (в реальных газах до 5–7%) и других факторов. Увеличение содержания кислорода приводит к уменьшению степени конверсии, кроме того, кислород вызывает дополнительный разогрев реакционной смеси за счет теплого эффекта реакции [9]. Проведенные в [36] исследования показали, что степень восстановления диоксида серы метаном зависит от объемной скорости подачи реагентов.

Подробное изучение кинетики восстановления диоксида серы метаном в области температур 1000–1360 К проведено в работах [37, 38]. Процесс проводили в статических условиях в кварцевых реакторах диаметром 21–46 мм. За кинетикой процесса следили по ИК- и УФ-спектрам реагентов и продуктов.

Получены следующие выражения для максимальной скорости расходования реагентов в виде уравнений реакций первого порядка:

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = 6,5 \cdot 10^{10} \exp(-72000/RT) [\text{CH}_4] \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = 2,7 \cdot 10^9 \exp(-64000/RT) [\text{SO}_2] \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Эти результаты позволяют говорить о практическом совпадении скорости расходования метана в этой системе и скорости пиролиза чистого метана [39]. Во всяком случае, в температурном интервале 1100–1500 К различие скорости этих процессов не превышает коэффициента 2, что значительно ниже разброса экспериментальных результатов по определению скорости пиролиза метана [40]. Величина энергии активации распада метана в этой системе 72 ± 3 ккал/моль близка к энергии активации пиролиза чистого метана [39, 40]. Хорошее соответствие скорости пиролиза чистого метана, скорости расходования метана в данной системе и скорости восстановления диоксида серы (с учетом стехиометрии реакции) доказывает, что пиролиз метана действительно является лимитирующей стадией процесса.

На рис. 5 представлена кинетика восстановления диоксида серы метаном при

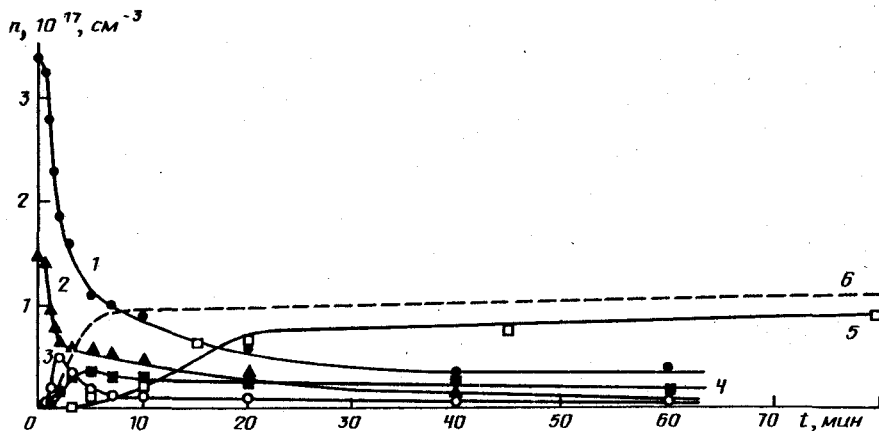
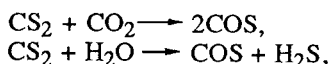


Рис. 5. Кинетика изменения концентрации продуктов; $T = 1200$ К; $p = 440$ Торр; $[SO_2] = 10\%$; $[CH_4]_0 = 5\%$ [38]; 1 — SO_2 , 2 — CH_4 , 3 — CS_2 , 4 — COS (отн. ед.), 5 — H_2S , 6 — S_2 (оценка)

соотношении $SO_2:CH_4 = 2:1$ и $T = 1200$ К. Хорошо видно симбатное поведение исходных реагентов, указывающее на то, что их распад лимитируется одними и теми же процессами. Так же как и в случае пиролиза чистого метана [39], кинетические кривые демонстрируют наличие участка разгона реакций, т.е. процесс автоускоряющийся. Величина максимальной скорости распада метана в этой реакции пропорциональна его концентрации и очень слабо зависит от концентрации диоксида серы. Максимальная скорость изменения концентрации диоксида серы пропорциональна концентрации самого диоксида серы и концентрации метана, но только до момента достижения стехиометрического соотношения $SO_2:CH_4 = 2$. При более высоких концентрациях метана он перестает влиять на величину максимальной скорости распада диоксида серы [37].

Основным первичным продуктом восстановления диоксида серы является сероуглерод, начало заметного образования которого совпадает с окончанием периода индукции, а максимальная концентрация достигается одновременно с максимальной скоростью расходования диоксида серы и метана. Затем его концентрация быстро спадает практически до нуля. Максимальная концентрация сероуглерода соответствует почти 70% всего изменения концентрации диоксида серы к этому времени ($2[CS_2]_{\max} \approx 0,7\Delta[SO_2]_{\max}$), а с учетом его частичного распада можно утверждать, что не менее 95% диоксида серы превращается сначала в сероуглерод. Таким образом сероуглерод является не только основным, но и единственным первичным продуктом восстановления диоксида серы метаном.

Образование другого серосодержащего продукта — сероокиси углерода наблюдается заметно позже, а его максимальная концентрация 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, уходит лишь небольшая часть сероуглерода, так как максимальная концентрация COS примерно в 5 раз ниже максимальной концентрации сероуглерода, хотя в отличие от последнего концентрация сероокиси углерода спадает гораздо медленнее, и COS является одним из стабильных конечных продуктов.

Сероводород является уже третичным продуктом восстановления диоксида серы метаном, так как его образование начинается после достижения максимальных

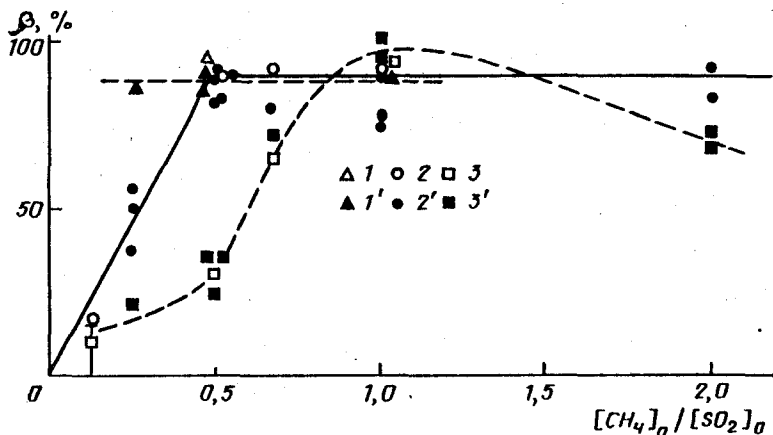
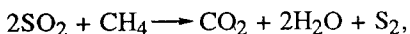


Рис. 6. Зависимость степени превращения реагентов (β) от соотношения $[\text{CH}_4]_0 / [\text{SO}_2]_0$; $T = 1200 \text{ K}$; $p = 440 \text{ Торр}$ [38]; 1 – $\Delta \text{CH}_4 / (\text{CH}_4)_0$; 2 – $\Delta \text{SO}_2 / (\text{SO}_2)_0$; 3 – $\text{H}_2\text{S} / \Delta \text{SO}_2$; для 1–3 время реакции 30–50 мин; для 1', 2', 3' время реакции 60–80 мин

концентраций CS_2 и COS и, видимо, непосредственно связано с их распадом. При большом избытке диоксида серы образование сероводорода вообще не наблюдается либо происходит на больших временах в результате взаимодействия между собой вторичных продуктов реакции. Максимальный выход сероводорода около 100% достигается только при одинаковых концентрациях диоксида серы и метана.

Образование элементарной серы начинается практически одновременно с образованием сероокиси углерода. Таким образом, сера также является вторичным продуктом этой реакции, причем ее концентрация достаточно быстро достигает стационарного уровня. Для соотношения $\text{SO}_2:\text{CH}_4 = 2$, соответствующего брутто-уравнению реакции



распределение серы в основных продуктах на достаточно больших временах реакции при 1200 K выглядит следующим образом: $\text{S}_2 \sim 65$, $\text{H}_2\text{S} \sim 25$, $\text{SO}_2 \leq 9$ и $\text{COS} \sim 1\%$, т.е. реальное брутто-уравнение реакции имеет примерно следующий вид:



При более высокой концентрации метана, соответствующей соотношению $\text{SO}_2:\text{CH}_4 = 1$, состав конечных продуктов резко меняется в пользу образования сероводорода ($\text{H}_2\text{S} \geq 86\%$, $\text{SO}_2 \leq 9\%$, $\text{COS} \leq 4\%$, $\text{S}_2 + \text{CS}_2 < 1\%$), т.е., относительный выход сероводорода $(\text{H}_2\text{S} / \Delta \text{SO}_2)_\infty$ стремится к 100% (рис. 6.). Это уже соответствует уравнению реакции



При еще большем избытке метана относительный выход сероводорода снова падает. Здесь следует ожидать появления основных продуктов пиролиза метана, прежде всего водорода, углеводородов состава C_2 и твердого углерода. Таким образом, при восстановлении диоксида серы метаном имеет место следующая последовательность превращения серосодержащих продуктов:



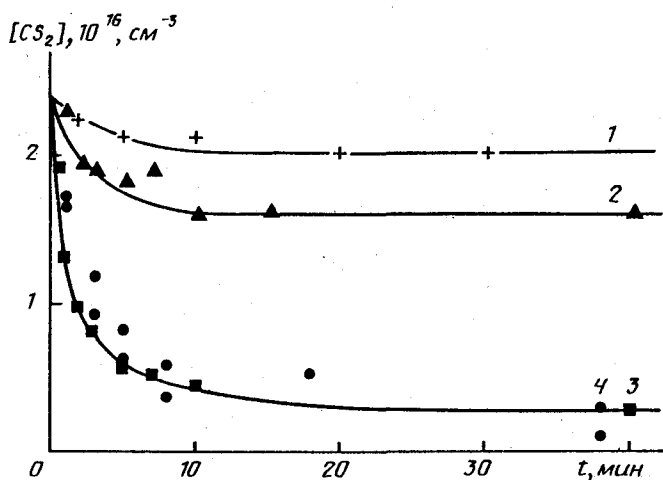


Рис. 7. Кинетика распада сероуглерода $T = 1200 \text{ K}$; $p = 440 \text{ Торр}$; начальные концентрации сероуглерода приведены к одному значению $[\text{CS}_2]_0 = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [38]: 1 – термический распад CS_2 ; 2 – реакция $\text{CS}_2 + \text{CH}_4$, $[\text{CH}_4]_0 = 1,75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 3 – реакция $\text{CS}_2 + \text{SO}_2$, $[\text{SO}_2]_0 = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 4 – реакция $\text{SO}_2 + \text{CH}_4$, $[\text{SO}_2]_0 = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $[\text{CH}_4]_0 = 1,75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

Распад сероуглерода – непосредственного предшественника всех остальных продуктов реакции, является следующей после пиролиза метана лимитирующей стадией процесса. Поэтому крайне важно определить механизм и скорость его превращения в этой системе. Полученные в [38] результаты указывают на то, что распад сероуглерода происходит при его непосредственном взаимодействии с диоксидом серы (рис. 7.) Термический распад чистого сероуглерода происходит на порядок медленнее, чем в реакции $\text{SO}_2 + \text{CH}_4$. Присутствие метана увеличивает скорость распада сероуглерода при 1200 К в ~3 раза, но только взаимодействие с диоксидом серы позволяет объяснить наблюдаемую кинетику распада CS_2 в системе $\text{SO}_2 + \text{CH}_4$ [38].

Степень превращения диоксида серы при недостатке метана монотонно растет с повышением концентрации метана в соответствии со стехиометрическим соотношением $\Delta[\text{SO}_2] = 2[\text{CH}_4]_0$. При достижении этого стехиометрического соотношения и более высоких концентрациях (избытке) метана степень превращения диоксида серы превышает 90%.

Степень превращения диоксида серы в сероводород (относительный выход сероводорода) $\text{H}_2\text{S}/\Delta\text{SO}_2$ при недостатке метана также монотонно возрастает от величины $\leq 20\%$ при $\text{CH}_4/\text{SO}_2 = 1:8$ до ~30% при стехиометрическом соотношении $\text{CH}_4/\text{SO}_2 = 1:2$ и почти до 100% при $\text{CH}_4/\text{SO}_2 = 1:1$, затем снова снижается до 70% при $\text{CH}_4/\text{SO}_2 = 2:1$. Таким образом, регулируя соотношение метана и диоксида серы, можно регулировать соотношение конечных концентраций диоксида серы и сероводорода в продуктах реакции.

Данных по кинетике восстановления диоксида серы другими газообразными углеводородами, за исключением ацетилена [41], практически нет. Интерес к ацетилену вызван тем, что он является основным углеводородным продуктом пиролиза метана [39, 40] и может играть заметную роль в высокотемпературном восстановлении диоксида серы.

Исследования в области температур 1000–1200 К [41] показали наличие многих общих черт при восстановлении SO_2 метаном и ацетиленом, хотя ацетилен взаимодействует с SO_2 в несколько раз быстрее. В этом температурном диапазоне происходит одновременно пиролиз ацетилена [42], причем скорость распада ацетилена

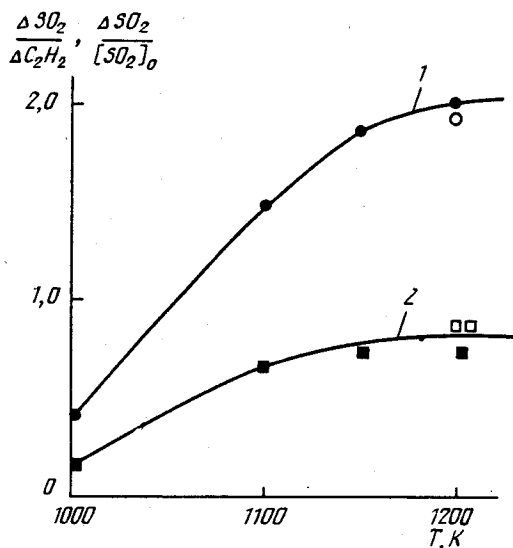


Рис. 8. Зависимость соотношений $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{C}_2\text{H}_2$ и $\Delta\text{SO}_2/[\text{SO}_2]_0$ от температуры; закрашенные точки – реактор диаметром 21 мм, незакрашенные – диаметр 46 мм [41]; 1 – $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{C}_2\text{H}_2$, 2 – $\Delta\text{SO}_2/[\text{SO}_2]_0$.

в условиях работы [41] значительно превышала скорость изменения концентрации диоксида серы при примерно одинаковых температурных зависимостях этих процессов, соответствующих энергии активации в ~45 ккал/моль. При наиболее низких температурах (1000 К) наблюдается небольшой период автоускорения, обычно отмечаемый при пиролизе ацетилена [42].

Сильно различающиеся скорости пиролиза ацетилена и восстановления диоксида серы в сочетании с нулевым порядком скорости восстановления SO_2 по ацетилену свидетельствуют в пользу того, что восстановление происходит при взаимодействии диоксида серы с продуктами пиролиза ацетилена.

Помимо серы, основными серосодержащими продуктами процесса, регистрируемыми по их ИК-спектрам, являются CS_2 и COS . Так же как и в случае взаимодействия SO_2 с CH_4 [38], CS_2 является основным и, видимо, единственным первичным продуктом распада диоксида серы. Образование COS происходит значительно позже и, вероятно, связано с распадом CS_2 в присутствии SO_2 . Максимальные концентрации $[\text{CS}_2]_{\text{max}}$ и $[\text{COS}]_{\text{max}}$, видимо, определяются только скоростью восстановления диоксида серы и поэтому также не зависят от начальной концентрации ацетилена. При избытке ацетилена наблюдается образование сажи. Наблюдается также, очевидно в результате пиролиза, образование небольших количеств метана.

С ростом температуры увеличивается отношение изменения концентрации диоксида серы к изменению концентрации ацетилена $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{C}_2\text{H}_2$ от 0,4 при 1000 К до 2,0 при 1200 К (рис. 8). Это может быть связано с изменением механизма и соответственно продуктов пиролиза ацетилена, в котором при $T < 1200$ К преобладают процессы полимеризации, а при более высоких температурах растет вклад процессов с участием небольших радикалов [42]. Другой причиной этого может быть изменение механизма взаимодействия продуктов пиролиза ацетилена с диоксидом серы. Аргументом в пользу того, что восстановление диоксида серы происходит при участии продуктов пиролиза ацетилена может служить изменение величины $\Delta\text{SO}_2/\Delta\text{C}_2\text{H}_2$ в ходе реакции (рис. 9). По мере наработки продуктов пиролиза это отношение увеличивается от нуля до ~1,5 при 1100 К и ~2 при 1200 К. Степень восстановления диоксида серы

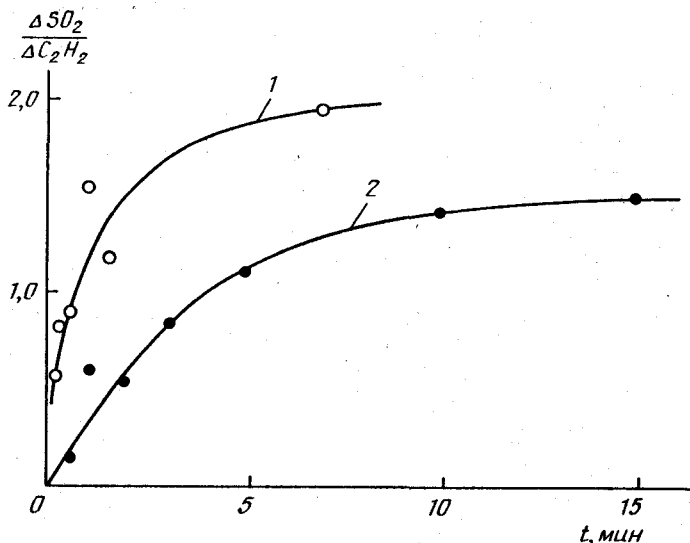
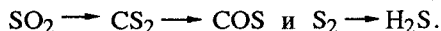


Рис. 9. Зависимость соотношения $\Delta SO_2/\Delta C_2H_2$ от времени; $p = 440$ Торр, диаметр реактора 21 мм; T : 1 – 1200, 2 – 1100 К [41]

$\Delta SO_2/[SO_2]_0$ увеличивается с ростом температуры примерно так же, как и величина $\Delta SO_2/\Delta C_2H_2$ (рис. 8).

Таким образом, восстановление диоксида серы ацетиленом имеет ряд общих черт с восстановлением диоксида серы метаном. На основании данных по взаимодействию диоксида серы с метаном и ацетиленом можно попытаться сформулировать некоторые общие выводы о механизме взаимодействия SO_2 с углеводородами:

1. Лимитирующей стадией процесса является пиролиз самого углеводорода.
2. Присутствие диоксида серы не приводит к значительным изменениям в кинетике распада углеводорода.
3. Определяющую роль в процессе восстановления играет взаимодействие SO_2 с продуктами пиролиза, прежде всего H_2 [43, 44].
4. Скорость восстановления линейно зависит от концентрации диоксида серы.
5. Основным и, видимо, единственным первичным стабильным продуктом восстановления SO_2 является CS_2 . Последовательность выхода серосодержащих продуктов:



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

7. Конечная степень восстановления диоксида серы монотонно растет до 90–100% при росте соотношения углеводород/диоксид серы. При этом степень превращения диоксида серы в элементарную серу падает.

IV. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА И СЕРООКИСИ УГЛЕРОДА В ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ

Сероуглерод – один из важнейших химических продуктов, необходимый для производства искусственных волокон, флотореагентов, ускорителей вулканизации ядохимикатов и др. В 1960-х годах началось интенсивное внедрение новых промышленных методов получения сероуглерода из природного газа и серы, позволяющих создавать крупные полностью автоматизированные предприятия [12,

45]. Промышленный процесс проводится в присутствии катализатора при температуре до 660°C и степени превращения метана до 96% [12]. Кинетика процесса исследовалась в [46]. Ежегодно появляется большое число новых работ по технологии получения сероуглерода этим способом, использующих различные модификации катализатора и условия проведения процесса [12, 45]. Более тяжелые углеводороды с числом атомов углерода три и выше легко реагируют с серой и дают большее количество сероуглерода на каждую молекулу исходной серы и соответственно меньшее количество сероводорода на молекулу образующегося сероуглерода. Реакция серы с высшими углеводородами протекает гораздо быстрее и с почти стопроцентной конверсией. Однако при каталитическом процессе присутствие пропана и более тяжелых углеводородов приводит к образованию сажи и смолистых веществ, в том числе на катализаторе, а также к образованию меркаптанов, тиофенов и органических сульфидов, поэтому природный газ подвергают предварительной очистке от этих углеводородов [12].

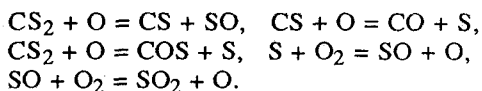
Наряду с каталитическими предложены чисто гомогенные способы проведения этого процесса при более высоких температурах [47–53]. Имеются патенты на синтез сероуглерода из парафиновых углеводородов при $700\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ [47], из попутных нефтяных газов [48] и других углеводородов. Известен также способ получения сероуглерода путем взаимодействия насыщенных углеводородов с парами серы и диоксида серы при $500\text{--}900^{\circ}\text{C}$ в течение 0,1–2 с [49]. Недостатками этого способа являются низкий выход CS_2 (42,5–50%) и образование побочных продуктов. Для устранения этих недостатков предлагается использовать в качестве углеводородсодержащего сырья олефины, диолефины и более тяжелые углеводороды [53]. Процесс протекает при $500\text{--}900^{\circ}\text{C}$ при атмосферном или повышенном давлении за время 1,5–4 с с выходом до 80–91%. Однако известно, что непредельные углеводороды, реагируя с серой, дают большое количество побочных продуктов – органических соединений серы [45]. Кинетика газофазного взаимодействия паров серы с углеводородами остается неисследованной.

Имеются предложения по получению сероуглерода при взаимодействии паров серы с оксидом углерода при $510\text{--}650^{\circ}\text{C}$ как в газофазном процессе [54], так и в присутствии катализатора [55].

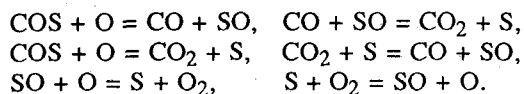
Большой практический интерес представляет использование в качестве серосодержащего сырья для синтеза сероуглерода и сероокиси углерода разнообразных отходящих сероводородных и сернистых газов. Сообщается о выходе сероуглерода 26–70% при 1180 и 1280°C без использования катализатора [56], однако в [57] наблюдалось полное отсутствие сероуглерода в продуктах гомогенной реакции в кварцевых трубках при температурах $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$. Только введение катализатора (каолин, пропитанный $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) позволило получить выход CS_2 50% [57], что позволило предположить [45] каталитическое действие кварцевой поверхности установки в [56]. Несмотря на то, что синтез CS_2 из метана и сероводорода не получил пока практического значения, сделано предположение о возможной перспективности этого процесса при введении в реакционную смесь кислородсодержащих газов из свободного кислорода [45].

Образование сероуглерода и сероокиси углерода при взаимодействии диоксида серы с метаном было обнаружено еще в работах [31–33]. В [49, 53] этот газофазный процесс был использован при совместной подаче паров серы и диоксида серы на восстановление углеводородом. Кинетика процесса образования сероуглерода и сероокиси углерода при взаимодействии диоксида серы с метаном, ацетиленом и оксидом углерода была подробно исследована в серии работ [37, 38, 41, 58, 59] (см. гл. III и V).

Окисление сероуглерода и сероокиси углерода — один из наиболее изученных газофазных процессов в химии серы. Имеющиеся экспериментальные результаты охватывают широкий диапазон температур (300–2000 К) и давлений (1–2000 Торр) и включает реакции в струевых и статических условиях, атомарные пламена, эксперименты в ударных трубах [6]. Более того, для этих процессов на основании литературных данных по константам скорости элементарных реакций [13] удалось построить в достаточной степени адекватную кинетическую модель, удовлетворительно описывающую имеющуюся совокупность экспериментов [6]. Проведенный анализ кинетической модели позволил отобрать наиболее важные реакции для окисления CS_2 :



и для окисления COS:



Необходимо отметить, что при приложении обсуждаемого механизма к условиям низких температур $T \sim 353\text{--}493$ К проявилась его неадекватность. Рассчитанная скорость реакции оказалась сильно заниженной. По-видимому, при низких температурах достаточно велик вклад гетерогенных процессов и реакций с участием более сложных промежуточных продуктов, которых нет в кинетической схеме.

Ввиду наличия обширной литературы по процессам окисления CS_2 и COS, в том числе и обзорного характера (см. [6] и цитируемую там литературу), ниже будет более подробно рассмотрена кинетика и механизм только одной из реакций в системе C—S—O — термической реакции $\text{SO}_2 + \text{CO}$.

Интерес к оксиду углерода как к восстановителю диоксида серы связан с тем, что он неизбежно образуется при использовании в качестве восстановителя угля или кокса, которые предложено применять для получения серы из промышленных SO_2 -содержащих газов [60]. Еще в 80-х годах прошлого века в работах Бертло и других было показано, что CO может медленно восстанавливать SO_2 до свободной серы. Например, в [61] взаимодействие SO_2 и CO в фарфоровой трубке при температурах 1000–1200°C приводило к образованию элементарной серы и диоксида углерода, а также незначительных количеств сероокиси углерода. В [62] было показано, что в отсутствие катализатора эта реакция даже при температуре 800°C протекает медленно, однако катализируется практически любой нагретой поверхностью, протекая при этом как реакция первого порядка.

Методом раздельного калориметрирования Ковальским с соавт. [63, 64] было показано, что при использовании Al_2O_3 в качестве катализатора восстановление диоксида серы окисью углерода протекает гомогенно по цепному механизму, но зарождение цепей происходит на поверхности катализатора. Обнаружено образование значительного количества сероокиси углерода в ходе реакции, причем добавки COS и серы ускоряли взаимодействие.

На основании анализа спектров ЭПР смораживаемых продуктов взаимодействия над бокситом окиси углерода и диоксида серы при $p = 1$ атм и $T = 600^\circ\text{C}$ был сделан вывод о том, что SO является одной из частиц, ведущих цепь при восстановлении диоксида серы окисью углерода [65]. Избыток SO_2 относительно стехиометрического соотношения $\text{CO}:\text{SO}_2 = 2$ приводил к уменьшению скорости реакции, а избыток CO к ее увеличению.

Расчет состава термодинамически равновесной смеси SO_2 — CO при температурах 400–1000 К, в том числе в присутствии добавок воды, кислорода и углекислого газа, был проведен в [66]. Показано, что при 473 К возможно почти полное восстановление диоксида серы окисью углерода, однако примеси воды и кислорода снижают равновесный выход элементарной серы.

Кинетику газофазной реакции $\text{CO} + \text{SO}_2$ в статических кварцевых реакторах изучали при температурах 1100–1360 К в [58, 59] по ИК- и УФ-спектроскопическому анализу продуктов. Было показано, что в этих условиях изменение отношения поверхности реактора к его объему и давления в интервале 60–300 Торр не влияет на реакцию. Эффективная энергия активации процесса, определенная по скорости увода диоксида серы оказалась равной 46 ккал/моль. Интересно отметить практическое совпадение полученной величины с энергией активации образования CO_2 в этой реакции ($E = 48,3$ ккал/моль), полученной в ударных волнах при температурах 1770–2453 К [67]. Было установлено, что скорость изменения концентрации SO_2 не зависит от его концентрации и линейно зависит от концентрации CO . Основным промежуточным продуктом реакции, как и в [64], является сероокись углерода. Но в отличие от более низкотемпературного каталитического процесса в [64], где максимальная концентрация COS достигала 45%, в газофазном процессе при 1215 К и соотношении реагентов $\text{CO}:\text{SO}_2 = 2:1$ максимум концентрации сероокиси углерода составлял всего 5–8% от начальной концентрации диоксида серы. Однако в момент достижения максимальной концентрации COS от 25 до 50% всей выделяющейся к этому времени при распаде SO_2 серы приходится на COS . Оценка, учитывающая скорость распада самой сероокиси углерода, показывает, что по крайней мере 80% распавшегося SO_2 первоначально превращается в COS , а его более низкая концентрация по сравнению с [64] обусловлена более высокой скоростью его распада при высокой температуре.

Опыты с добавлением в исходную смесь сероокиси углерода (до 30% от начальной концентрации SO_2) показали [59], в отличие от каталитического процесса [63, 64], отсутствие заметного влияния этих добавок на кинетику распада диоксида серы. При этом концентрация самой сероокиси углерода очень быстро, практически с характерным временем распада чистого CO , падала до некоторого квазистационарного уровня, близкого к квазистационарному уровню концентрации COS в реакции без добавок этого продукта. Видимо, распад COS в этих условиях происходит в достаточной степени независимо от процесса восстановления диоксида серы и не дает заметного вклада в скорость зарождения радикалов. Распад COS в присутствии только одного из исходных реагентов: SO_2 или N_2 (5-кратный избыток по отношению к COS) происходил примерно в 3 раза быстрее, чем в изучаемой реакции. При этом в смеси с SO_2 наблюдалось одновременное медленное падение концентрации диоксида серы. Это, видимо, связано с взаимодействием SO_2 с образующейся при распаде COS окисью углерода, более быстрым, чем распад COS . Убыль CO_2 примерно соответствовал стехиометрии реакции взаимодействия SO_2 и образующегося CO . Попытки зарегистрировать CS_2 при распаде COS не дали результата, т.е. доля канала



видимо, невелика, а основным является канал



Степень распада COS в этих условиях составляла более 95%. Распад COS в присутствии CO происходит заметно медленнее, чем в присутствии SO_2 или N_2 . Это может быть следствием влияния CO на обратный процесс. При этом также были зарегистрированы лишь следовые количества CS_2 , не более 3% от ΔCOS . Наличие CO в исходной смеси объясняет более медленную скорость распада COS в изучаемой реакции по сравнению с распадом чистого COS . При этом за счет смещения равновесия

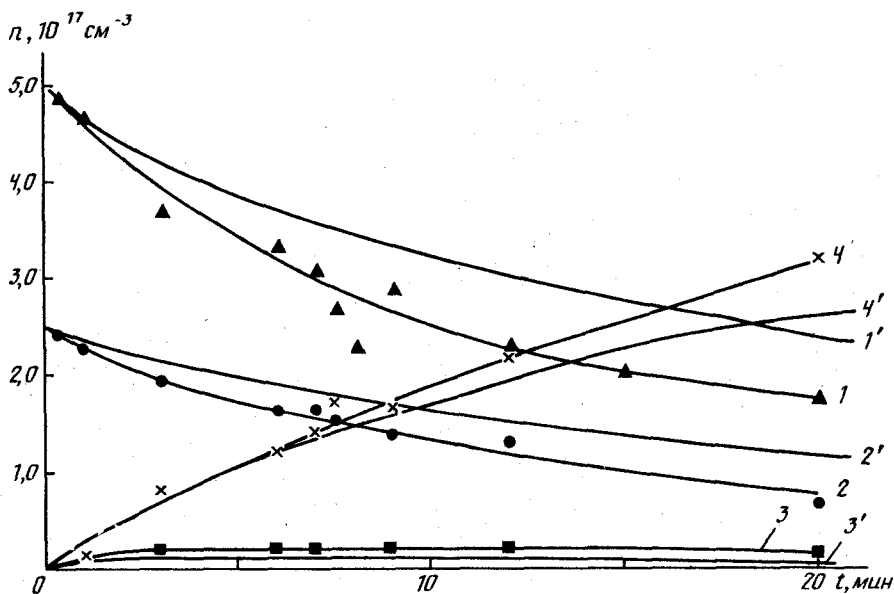
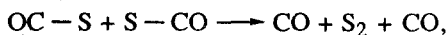


Рис. 10. Кинетика изменения концентрации (n) продуктов взаимодействия диоксида серы с окисью углерода при $\text{CO}:\text{SO}_2 = 2:1$ и $T = 1215 \text{ K}$ [59]; 1, 1' – CO ; 2, 2' – SO_2 ; 3, 3' – COS ; 4, 4' – CO_2 ; 1–4 – эксперимент, 1'–4' – расчет

также уменьшается степень распада. 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 второму каналу. Влияние исходных реагентов на распад COS сводится в основном к влиянию CO на смещение равновесия за счет обратной реакции.

Полученная оценка энергии активации распада COS лежит в интервале 30–46 ккал/моль. Поскольку эта величина примерно в 2 раза меньше энергии отрыва атома серы от молекулы COS (73,7 ккал/моль), было предположено [59], что распад происходит по бимолекулярному механизму через образование линейного комплекса



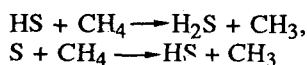
эндотермика которого близка к 40 ккал/моль. Такой механизм распада объяснял бы и отсутствие влияния добавок COS на скорость реакции отсутствием в продуктах распада атомов и радикалов.

На рис. 10 приведены экспериментальные кинетические кривые процесса взаимодействия диоксида серы с окисью углерода. Попытки обнаружить образование других продуктов, в том числе S_2O по ИК-поглощению на $\lambda = 679 \text{ см}^{-1}$, не дали результатов. Были обнаружены лишь следы ($\leq 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1}$) CS_2 . На этом же рисунке приведены результаты расчетов кинетики этой реакции по кинетической модели процессов в системе $\text{C}-\text{S}-\text{O}$ [6]. Получено вполне удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных кривых по всем наблюдаемым продуктам, что подтверждает достоверность разработанной в [6] общей модели процессов в системе $\text{C}-\text{S}-\text{O}$. В таблице [59] приведена сокращенная модель взаимодействия CO и SO_2 , полученная путем отбора наиболее важных реакций модели [6] без внесения каких-либо изменений в значения их констант скорости. Поскольку различие расчетов по сокращенной схеме таблицы и по полной схеме не превышает 15%, можно утверждать, что данная упрощенная схема передает основной механизм процесса восстановления диоксида серы окисью углерода.

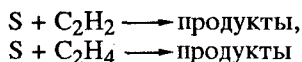
VI. СОВМЕСТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ, ФОТОЛИЗ И РАДИОЛИЗ УГЛЕРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

В последнее время интенсивно исследуются процессы совместного термического окисления, фотолиза и радиоллиза углерод- и серосодержащих соединений. В основе интереса к таким исследованиям – поиск путей переработки сернистых природных газов или их очистки от сероорганических примесей.

Показана возможность цепного терморadiационного разложения сероводорода в присутствии оксида углерода в области температур 60–650°C [68], причем с ростом температуры радиационно-химический выход водорода $G(H_2)$ возрастал от 2 при 60°C до 150 при 500°C. Помимо передачи возбуждения молекулам H_2S , оксид углерода, согласно предлагаемой схеме, вступает также в реакцию с радикалом SH с образованием COS . Полученные в [69] оценки показали возможность глубокой очистки природного газа путем селективной фотодиссоциации сероводорода УФ-излучением на водород и элементную серу. Эта возможность была экспериментально исследована в [70] в смесях сероводорода (0,5–10%) с CH_4 , CO_2 и H_2 , при облучении УФ-излучением с $\lambda = 193$ нм. Была показана селективная диссоциация H_2S до концентрации менее 10^{-3} – 10^{-4} от начальной. При этом не наблюдалось образования сероорганических соединений, а концентрация метана оставалась постоянной. Этот результат в [70] объясняют незначительной фотодиссоциацией CH_4 и низкой скоростью реакций, образующихся при фотолизе H_2S радикалов HS и S с метаном



при $T < 600$ К. Реакции радикалов S с непредельными соединениями



из-за их относительно малой концентрации не сказываются существенным образом на процессе очистки.

Были проведены эксперименты по совместному неполному окислению метана и сероводорода в статических условиях при давлениях 350–440 Торр и температурах

Механизм восстановления диоксида серы оксидом углерода [59]

Реакция	$\lg A$, моль/л·с	E , ккал/моль
$CO + SO_2 = CO_2 + SO$	9,78	55,0
$CO + SO = CO_2 + S$	9,78	10,9
$CO + S + M = COS + M$	10,30*	1,8
$COS + M = CO + S + M$	11,28	64,0
$COS + SO = S_2 + CO_2$	8,40	8,3
$COS + S = CO + S_2$	9,23	4,0
$SO_2 + S = SO + SO$	9,78	16,8
$CO_2 + S = CO + SO$	11,57	13,2

*моль²/л·с

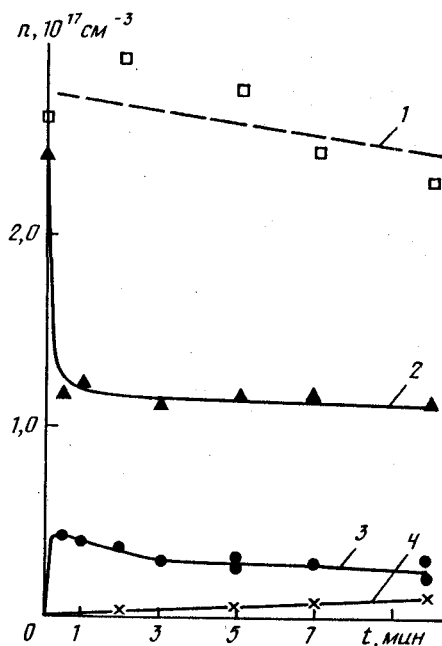


Рис. 11. Кинетика окисления сероводорода в присутствии метана и выход продуктов; 1 – CH_4 , 2 – H_2S , 3 – SO_2 , 4 – CS_2 , $T = 800 \text{ K}$, $p = 440 \text{ Торр}$; $[\text{H}_2\text{S}] = 5\%$, $[\text{O}_2] = 2,5\%$, $[\text{CH}_4] = 5\%$ [71]

600–1000 K [71]. Процесс проводили при концентрации сероводорода 0,3–10%, кислорода 2,5–10% и метана – 5–90% (при разбавлении гелием). Продукты анализировали по ИК- и УФ-спектрам (CH_4 , H_2S , SO_2 , CS_2 , COS) и хроматографически (CH_3OH , C_2H_2 , SO_2 и H_2O).

При температурах порядка 600 K удается наблюдать кинетику расходования H_2S и накопления SO_2 . При отсутствии метана и избытка кислорода практически весь H_2S окисляется в SO_2 . Наличие метана мало сказывается на кинетике начальной части процесса, однако процесс замедляется и останавливается при некоторой остаточной стационарной концентрации H_2S . С уменьшением концентрации кислорода падают скорость и степень окисления H_2S , скорость образования и выход SO_2 , увеличивается соотношение S_2/SO_2 .

При повышении температуры до 800 K резко возрастает скорость распада H_2S , а концентрация SO_2 проходит через максимум, причем оба продукта выходят на стационарные значения концентрации, составляющие для H_2S до половины начальной. При небольших (5%) концентрациях метана наблюдается небольшое (~10%) падение его концентрации (рис. 11). При концентрации метана около 90% в пределах точности измерений не обнаруживается изменение его концентрации. В продуктах окисления обнаружено заметное количество CS_2 и некоторое количество COS , причем концентрации этих продуктов проходят через максимум при выходе на стационарное значение концентрации SO_2 . В максимуме степень превращения H_2S в эти продукты достигает при $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{O}_2] = [\text{CH}_4] = 10\%$ значений $2\text{CS}_2/(\text{H}_2\text{S})_0 \sim 0,3$ и $\text{COS}/(\text{H}_2\text{S})_0 \sim 0,06$, при этом соответствующие значения для SO_2 и S_2 составляют примерно 0,3 и 0,35.

При еще более высоких температурах 900–1000 K и концентрациях $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{CH}_4] = 10\%$, $[\text{O}_2] = 5\%$, т.е. недостатке кислорода, происходит полный распад H_2S ($t < 5 \text{ c}$), но при этом не наблюдается образования SO_2 , т.е. основным серосодержащим продуктом является уже S_2 [71].

В зависимости от соотношения $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ возможны два брутто-уравнения реакции

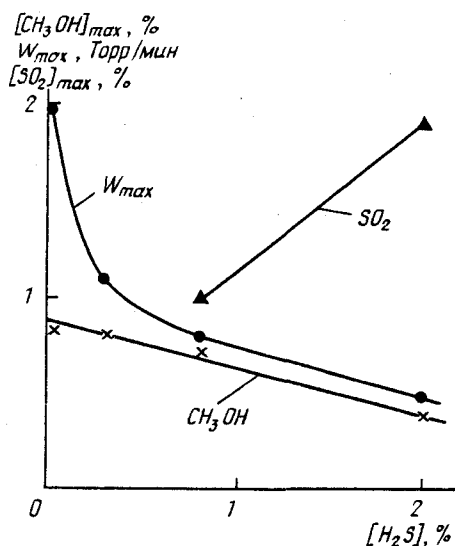
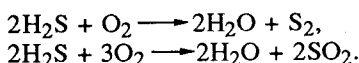


Рис. 12. Зависимость максимальной скорости реакции окисления метана (W_{max}) и максимальных выходов метанола $[CH_3OH]_{max}$ и диоксида серы $[SO_2]_{max}$ от концентрации сероводорода; $T = 723$ К., $p = 350$ Торр. $[CH_4] = 80\%$, $[O_2] = 10\%$, $[H_2S] = 0,3\text{--}2\%$, остальное – гелий [71]

окисления сероводорода:



Доля сероводорода, переходящая в диоксид серы, естественно, возрастает с концентрацией кислорода. Известно, что при горении углеводородов, содержащих примесь соединений серы, практически вся сера переходит в SO_2 [16]. В условиях [71] при избытке кислорода основным серосодержащим продуктом также является SO_2 , однако в присутствии метана происходит частичное восстановление образовавшегося SO_2 до S_2 и даже до H_2S , причем это более медленный процесс, чем само окисление сероводорода (рис. 11).

Таким образом, при окислении метана с примесью сероводорода быстрое частичное окисление сероводорода до S_2 и SO_2 , соотношение между которыми определяется концентрацией кислорода, сопровождается последующим более медленным процессом восстановления образовавшегося SO_2 метаном до S_2 , а также процессом взаимодействия S_2 с метаном с образованием CS_2 . Только при большом избытке кислорода по отношению к сероводороду происходит достаточно полное превращение H_2S с близким к 100%-ному выходом SO_2 . Медленный процесс восстановления диоксида серы метаном (гл. III) лимитирует процесс установления равновесия в этой системе.

На рис. 12 приведены зависимости изменения максимальной скорости роста давления W_{max} и выхода продуктов от концентрации H_2S . 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 [71]. На рис. 13 приведена кинетика образования продуктов реакции для смеси, содержащей 2% H_2S . Во всех смесях концентрация метилового спирта проходит через максимум. Интересно отметить, что полное превращение H_2S завершается намного раньше завершения всего процесса [71].

Из рис. 12 видно, что вплоть до концентраций H_2S , равных 0,8%, максимальная концентрация метанола снижается не более чем на 15%, что свидетельствует о потенциальной возможности использования слабосернистых природных газов для их

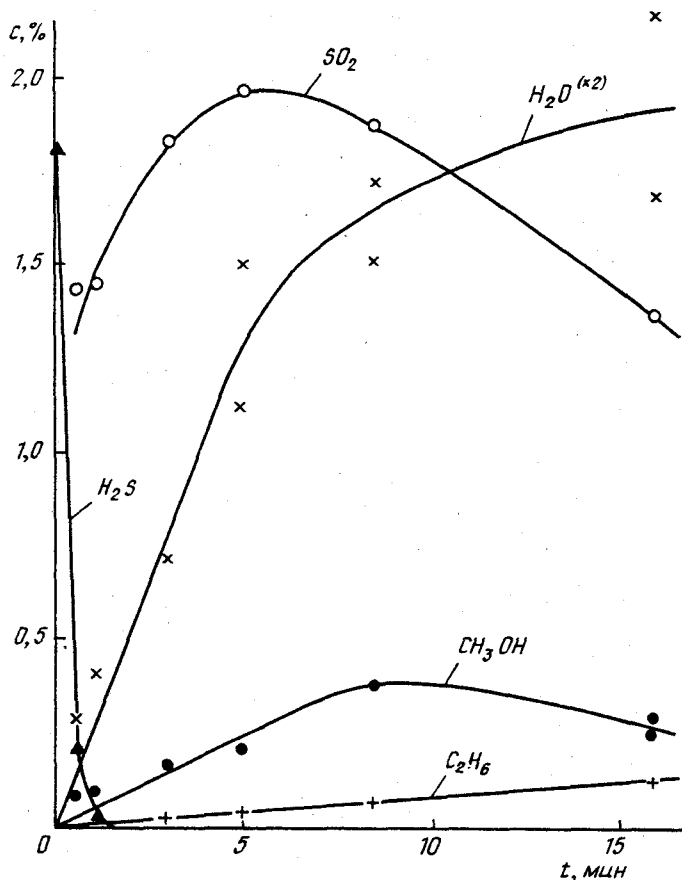


Рис. 13. Кинетика образования продуктов окисления метана в присутствии добавок сероводорода; $T = 723 \text{ K}$, $p = 350 \text{ Торр}$, $[\text{CH}_4] = 80\%$, $[\text{O}_2] = 10\%$, $[\text{He}] = 8\%$, $[\text{H}_2\text{S}] = 2\%$ [71]

парциального окисления в метанол. Кинетическое моделирование процесса неполного окисления слабосернистых природных газов в метанол при высоких (100 атм) давлениях показало, что наряду с резким сокращением времени процесса можно ожидать даже некоторого увеличения выхода метанола. Однако уже при концентрации $[\text{H}_2\text{S}] \sim 1\%$ не происходит полное превращение сероводорода в диоксид серы. Но ввиду невысокой надежности и неполноты кинетических данных по реакциям серосодержащих соединений без соответствующих экспериментальных исследований трудно оценить справедливость выводов, сделанных на основании моделирования.

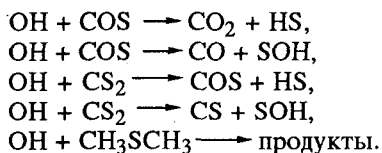
VII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОД- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ В АТМОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССАХ

Сера – относительно распространенный элемент, играющий важную роль в кругообороте веществ земной коры и атмосферы. На поверхности она сосредоточена в основном в сульфидных и сульфатных рудах, а в океане она представлена преимущественно растворенными сульфатами. Основными серосодержащими соединениями в атмосфере являются диоксид серы, сероводород и другие восстановленные соединения серы, а также сульфатные аэрозоли. Серные соединения не накапливаются в атмосфере. Химические циклы обеспечивают тонкий баланс между поступлением серы в атмосферу и ее возвратом на земную поверхность, хотя нарастающий

поток серы антропогенного происхождения (207 млн. т SO_2 в 1976 г., 41,4% общего поступления серы в атмосферу [72]), возможно, несколько сдвигает это равновесие.

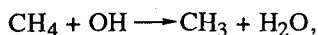
Подавляющая часть углерода в атмосфере представлена диоксидом углерода (~340 ppm), метаном (1,6–1,7 ppm) и оксидом углерода (0,04–0,20 ppm) [1].

Восстановленные углерод- и серосодержащие молекулы, концентрация которых в атмосфере невелика, окисляются в основном гидроксильными радикалами, давая в итоге углекислый газ и более окисленные соединения серы

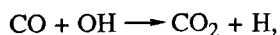


Фотолиз этих соединений в тропосфере играет относительно малую роль. Гидроксильный радикал участвует также в превращении SO_2 в H_2SO_4 .

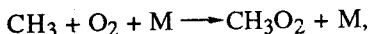
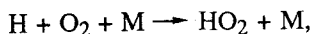
Метан также реагирует первоначально с гидроксидом с образованием метильных радикалов



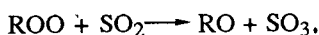
которые затем окисляются O_2 в серии реакций с образованием формальдегида, последующий фотолиз которого приводит к оксиду углерода. Оксид углерода как из этого источника, так и непосредственно поступающий в атмосферу окисляется далее радикалами OH в циклической серии реакций, начинающихся с реакции



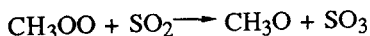
приводя к CO_2 как конечному продукту. В тропосфере примерно 70% радикалов OH уходят в реакцию с CO и 30% в реакцию с CH_4 . Оба процесса приводят затем к пероксидным радикалам



которые могут вступать в реакции с диоксидом серы



концентрация которого в атмосфере составляет примерно $1,1 \cdot 10^{-10}$ [1]. Если бы константа скорости реакции

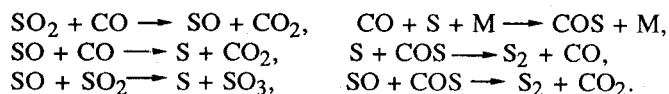


была порядка $(5-10) \cdot 10^{-15}$ см³/молек·с, как ее определили в [73, 74], она могла бы играть определенную роль в серном цикле. Однако более поздние работы [75, 76] привели к значительно более низкому значению константы скорости этой реакции $5 \cdot 10^{-17}$ см³/молек·с, так что вряд ли можно предполагать заметную роль этой реакции в серном цикле.

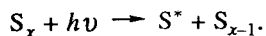
Среди восстановленных соединений серы, поступающих в атмосферу в основном с океанской поверхности, относительно большую роль в глобальном серном цикле играют сероорганические соединения, прежде всего диметилсульфид CH_3SCH_3 , составляющий в атмосфере приблизительно 40 млн.т серы в год [77]. В связи с этим в последнее время механизму окисления диметилсульфида, диметилдисульфида CH_3SSCH_3 и других сероорганических соединений в атмосфере уделяется значительное внимание [77, 78]. Как и для других восстановленных соединений серы, основным химическим процессом, ответственным за разложение CH_3SCH_3 и CH_3SSCH_3 в атмосфере, явля-

ется их взаимодействие с ОН, а основным продуктом сложного процесса их атмосферного окисления является SO₂ [78].

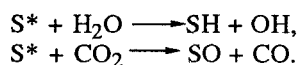
Значительно большую роль процессы взаимодействия углерод- и серосодержащих молекул могут играть в атмосферах таких планет, как Венера, где содержание CO₂ доходит до 96,5%, CO до 0,003%, а SO₂ до 0,015 % [1]. Они, по-видимому, играют доминирующую роль в области атмосферы Венеры ниже слоя облаков. Учитывая высокие температуры (732 К на поверхности Венеры), давления (90 атм) и близость поверхности, катализирующей приближение к равновесию, в первом приближении можно предполагать существование термодинамически равновесного состава в этой области, возмущаемого процессами вертикального переноса. Такое равновесие, видимо, действительно имеет место у поверхности, но по мере удаления от нее начинает существенно нарушаться, что увеличивает роль кинетических процессов в формировании состава атмосферы. В связи с этим восходящий и нисходящий потоки, по-видимому, имеют разный химический состав. Восходящие потоки содержат компоненты, обязанные своим происхождением венерианской коре (например, COS, S₂, H₂S и др.), а нисходящие содержат продукты фотолиза в верхнем слое облаков (SO₃, Cl₂, O₂ и др.) На поверхности химическое равновесие, по-видимому, достигается для всех газов, кроме CO и O₂, которые в тропосфере не находятся в равновесии ни между собой, ни по отношению к системе COS/SO₂ [1]. Следующие основные элементарные стадии, начинающиеся с образования SO, могут описывать взаимное превращение различных компонент:



Спектроскопические данные, полученные космическими зондами, дают косвенное подтверждение присутствия S₂, S₃ и последующих олигомеров серы S_x вплоть до стабильного S₈ [1]. Фотодиссоциация этих молекул



может являться источником возбужденных атомов S*, способных вступать в реакцию с молекулами воды и диоксида углерода



Роль возбужденных атомов и молекул в атмосферной химии велика. В частности, взаимодействие возбужденных молекул диоксида серы с углеводородами может играть важную роль в образовании серных аэрозолей в промышленных регионах с относительно высокой атмосферной концентрацией углеводородов и диоксида серы. Большая величина энергии связи в молекуле SO₂ практически исключает непосредственную фотодиссоциацию этой молекулы в атмосфере, а также все другие реакции, кроме дальнейшего окисления [79]. Образование в атмосфере возбужденных молекул SO₂^{*} может открыть альтернативные пути взаимодействия SO₂ с углеродсодержащими молекулами. В [80] сообщено о большом количестве серосодержащих продуктов при облучении смеси воздух/диоксид серы/*n*-бутан.

Исследование фотохимических реакций в смесях SO₂ с алканами при облучении светом с λ = 3130 Å [81] показало отсутствие процессов с разрывом C—C-связей, так как в продуктах фотолиза SO₂ с изобутаном и *n*-бутаном не обнаружено метана, этана или пропана. Было обнаружено небольшое количество насыщенных углеводородов состава C₈. Кислородсодержащие продукты — спирты, альдегиды и кетоны были обнаружены только в следовых количествах. Среди основных продуктов присут-

ствуют сульфоновые $RS(=O)OH$ и другие органические кислоты. Их низкий квантовый выход и низкие выходы водорода, продуктов рекомбинации и диспропорционирования алкильных радикалов показывают, что процесс взаимодействия SO_2 с RH не приводит к радикальным цепным реакциям. В целом механизм взаимодействия возбужденных молекул SO_2^* с углеводородами остается неясным.

Более очевиден процесс взаимодействия SO_2^* с оксидом углерода



где отсутствие спинового запрета при образовании SO в основном триплетном состоянии $X^3\Sigma^-$ и избыточная энергия возбуждения делают возможным протекание реакции в данном направлении, хотя низкий квантовый выход показывает, что отрыв кислорода даже от возбужденной молекулы SO_2^* происходит с трудом [81] и все равно требует энергии активации в 4 ккал/моль [82].

Калверт с соавт. провел ряд исследований взаимодействия триплетных возбужденных молекул $SO_2(^3B_1)$ с парафинами [83,84], олефинами и ароматическими углеводородами [85, 86]. Величина энергии активации процесса тушения $SO_2(^3B_1)$ парафиновыми углеводородами регулярно уменьшается в ряду: этан, неопентан, пропан, *n*-бутан, циклогексан и изобутан, который соответствует уменьшению прочности $C—C$ -связи в молекуле. Эти и другие данные соответствуют преобладанию для этих соединений химического тушения, вероятно отрыва атома водорода. Константы скорости тушения $SO_2(^3B_1)$ олефинами и ароматическими углеводородами слабо зависят от температуры и близки к числу двойных соударений. Эти данные подтверждают гипотезу о том, что начальным актом взаимодействия, определяющим скорость процесса, является взаимодействие между $SO_2(^3B_1)$ и π -системой этих соединений. Последующее присоединение $SO_2(^3B_1)$ к двойной связи олефина приводит к образованию в качестве промежуточного комплекса триплетного бирадикала [83], подобно тому, как это происходит при взаимодействии атомов $O(^3P)$ с олефинами [87]. Основными стабильными продуктами взаимодействия $SO_2(^3B_1)$ с олефинами являются сульфоновые кислоты, образующиеся с эффективностью от 0,14 до 0,5 на соударение [85].

* * *

Важное практическое значение химических процессов взаимодействия углерод- и серосодержащих соединений требует углубления существующих представлений о кинетике этих реакций. Новые данные в этой области могут способствовать совершенствованию ряда важнейших технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagne R.P. Chemistry of Atmosphere. Oxford Sci. Publ. Oxford: Clarendon Press, 1985.
2. Tyndal G.S., Ravishankara A.R. // Int. J. Chem. Kinet. 1991. V. 23. P. 483.
3. Kramlich J.C., Malte P.C., Grosshandler W.L. // XVIII Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh, 1981. P. 151.
4. Demerdache A., Sugden T.M. // The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities. / H.R. Johnson, D.J. Littler. London: Butterworths, 1963.
5. Чернышева А.В., Басевич В.Я., Веденев В.И., Арутюнов В.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 1956.
6. Чернышева А.В., Басевич В.Я., Веденев В.И., Арутюнов В.С. // Там же. 1992. № 4. С. 812.
7. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов. М.: Химия, 1981. 472 с.
8. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. М.: Недра, 1985. 270 с.

9. Менковский М.А., Яворский В.Т. Технология серы. М.: Химия, 1985. 327 с.
10. Автогенные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1991. 413 с.
11. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992. 272 с.
12. Химия и технология сероуглерода. Л.: Химия, 1986. 224 с.
13. Чернышева А.В., Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 1. С. 98.
14. Reid W.T. External Corrosion and Deposits, Boilers and Gas Turbines. Amer. Elsevier Publ., 1971.
15. Cullis C.F., Mulcahy M.F.R. // Comb. Flame. 1972. V. 18. P. 225.
16. Zachariah M.R., Smith O.I. // Ibid. 1987. V. 69. P. 125.
17. Fenimore C.P., Jones G.W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 69. P. 3593.
18. Kallend A.S. // Comb. Flame. 1972. V. 19. P. 227.
19. Kallend A.S. // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 2442.
20. Egsgaard H., Carlsen L., Florencio H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. P. 537.
21. Chamboux J., Viossat V., Jorand F., Sahetchan K. // J. Chim. Phys. 1985. V. 82. P. 499.
22. Whittingham G. // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. P. 141.
23. Cullis C.F., Henson R.M., Trimm D.I. // Comb. Flame. 1967. V. 11. P. 150.
24. Johnson G.M., Matthews C.J., Smith M.Y., Williams D.J. // Ibid. 1970. V. 15. P. 211.
25. Евланов С.Ф. // Цветные металлы. 1979. № 4. С. 53.
26. Пат. 1919342 США. 1933; 1917687. 1933.
27. Пат. 2270427 США. 1942; 2388259. 1945; 24312336. 1947.
28. Fleming E.R., Fitt T.C. // Ind. Eng. Chem. 1950. N 11. P. 2249.
29. Авербух Т.Д., Бакина Н.П., Радивилов А.А. и др. // Хим. пром-сть. 1968. № 10. С. 33.
30. Авдеева А.В., Каржавин В.А., Юшкевич Н.Ф. // Журн. хим. пром-сть. 1934. Т. 1. № 2. С. 33.
31. Zawadzki J., Ostrauch S.O., Kwiecinski G. // Przem. Chem. 1938. V. 22. N 11-12. P. 558.
32. Walker C.W. // Ind. Eng. Chem. 1946. V. 38. N 9. P. 906.
33. Беркман Я.П., Кушнир С.В. // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. № 6. С. 1211.
34. Bobrin A.S., Anikeev V.I., Yermakova A. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. P. 357.
35. Bobrin A.S., Anikeev V.I., Yermakova A., Kirillov V.A. // Ibid. 1989. V. 40. P. 363.
36. Шишкина Л.Д. Автореф. дис... канд.хим. наук. М.: ГИНЦВЕТМЕТ, 1982.
37. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. Вып. 5. С. 1240.
38. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В. // Там же. 1991. Т. 32. Вып. 6. С. 1295.
39. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Мошкина Р.И., Ушаков В.А. // Там же. 1991. Т. 32. Вып. 2. С. 267.
40. Арутюнов В.С., Веденеев В.И. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 12. С. 2663.
41. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И., Соколов О.В. // Кинетика и катализ. В печати.
42. Kiefer J.H., Von Drasek W.A. // Int. J. Chem. Kinet. 1990. V. 22. P. 747.
43. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Ушаков В.А., Шумова В.В. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. Вып. 1. С. 13.
44. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. и др. // Там же. 1991. Т. 32. Вып. 5. С. 1236.
45. Смуров В.С., Аранович Б.С. Производство сероуглерода. М.—Л.: Химия, 1966.
46. Thacker C.M., Miller E. // Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. 1944. V. 2. P. 182.
47. Пат. 1122046 ФРГ. 1962.
48. Пат. 1122047 ФРГ. 1962.
49. Пат. 2053879 Франция. 1971.
50. А.с. 295247 СССР // Б.И. 1971. № 7. С. 185.
51. Пат. 3699215 США. 1972.
52. Пат. 3927185 США. 1975; 4057613. 1977; 4073868. 1978.
53. Пат. 3932595 США. 1976.
54. Пат. 2463744 Франция. 1981.
55. Пат. 2463745 Франция. 1981.
56. Waterman H.J., van Vlodrop C. // J. Soc. Chim. Ind. 1939. V. 58. P. 109.
57. Luzaretta E., Garand J. // Compt. rend. 78^e Cong. socs. savantes. Paris et dépts. Sect.sci. 1953. P. 365; C.A. 1955. 9239a.

58. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. Вып. 5. С. 1053.
59. Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.М. и др. // Там же. 1992. Т. 33. Вып. 3. С. 487.
60. Lepsoe R. // Ind. Eng. Chem. 1938. V. 30. P. 92.
61. Ferguson J.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1918. V. 40. P. 1626.
62. Lepsoe R. // Ind. Eng. Chem. 1940. V. 32. P. 910.
63. Богоявленская М.Л., Ковальский А.А. // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 1325.
64. Ковальский А.А. // Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1946.
65. Минасян В.Т., Налбандян А.Б. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 218. С. 393.
66. Okay V.C., Short W.L. // Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. 1973. V. 12. P. 291.
67. Bauer S.H., Jeffers P., Lifshitz A., Yadava B.P. // XIII Symp. (Int). on Combustion. Pittsburgh: Combust. Institute, 1971. P. 417.
68. Курбанов М.А., Мамедов В.Х., Рустамов В.Р. // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. С. 218.
69. Василевский В.В., Гуцевич Е.И., Потапкин Б.В. и др. // Там же. 1990. Т. 24. С. 41.
70. Василевский В.В., Гуцевич Е.И., Потапкин Б.В. и др. // Там же. 1991. Т. 25. С. 455.
71. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Чикиша Л.В. и др. // Кинетика и катализ. В печати.
72. Cullis C.F., Hirschler M.M. // Atmospheric Environment. 1980. V. 14. P. 1263.
73. Kan C.S., McQuigg R.D., Whitbeck M.R., Calvert J.G. // Int. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 921.
74. Sanheuz E., Simonaitis R., Heicklen J. // Ibid. 1979. V. 11. P. 907.
75. Sander S.P., Watson R.T. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 77. P. 473.
76. Никиша Л.В., Поляк С.С., Арутюнов В.С., Веденеев В.И. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. Вып. 5—6. С. 1010.
77. Yin F., Grosjean D., Seinfeld J.H. // J. Atmospher. Chem. 1990. V. 11. P. 309.
78. Yin F., Grosjean D., Flagan R.C., Seinfeld J.H. // Ibid. 1990. V. 11. P. 365.
79. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 504 с.
80. Johnston H.S., Jain K.D. // Science. 1960. V. 131. P. 1523.
81. Timmons R.B. // Photochem. Photobiol. 1970. V. 12. P. 219.
82. Jackson G.E., Calvert J.G. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 2593.
83. Wampler F.B., Otsuka K., Calvert J.G., Damon E.K. // Int. J. Chem. Kinet. 1973. V. 5. P. 669.
84. Badcock C.C., Sidebottom H.W., Calvert J.G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 3115.
85. Sidebottom H.W., Badcock C.C., Calvert J.G. et al. // Ibid. 1971. V. 93. P. 3121.
86. Demerjian K.L., Calvert J.G. // Int. J. Chem. Kinet. 1975. V. 7. P. 45.
87. Knjazev V.D., Arutyunov V.S., Vedeneev V.I. // Ibid. 1992. V. 24. P. 545.

Институт химической физики РАН
Москва

Дата поступления
23.04.1992 г.

KINETICS OF GASEOPHASEOUS PROCESSES IN CARBON-SULFUR CONTAINING SYSTEMS

Arutyunov V.S.

Data on the studies of process kinetics in carbon-sulfur containing gaseous systems have been summarized. The mentioned systems are of great importance for the combustion of sulfur fuel, reduction of sulfur dioxide in industrial gases, industrial sulfur and carbon disulfide production and some others.

The bibliography includes 87 references.