

УДК 541.121.7:518.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА ДИОКСИДОМ СЕРЫ

А. А. Манташян, Э. М. Макарян, Л. С. Аракелян

Институт химической физики НАН Республики Армения, 374014 Ереван, adolph@ichph.sci.am

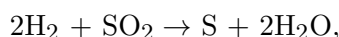
Осуществлена некаталитическая реакция взаимодействия водорода с диоксидом серы. Установлено, что, по существу, она является цепной реакцией окисления водорода диоксидом серы, в результате которой образуется элементарная сера. Предложен механизм реакции. Реакция изучалась в статических условиях в интервале температур $350 \div 500$ °С при давлении реагирующей смеси стехиометрического состава 300 Торр. Численный кинетический анализ механизма согласуется с экспериментальными данными.

Ключевые слова: сера, диоксид серы, цепная реакция, окисление водорода.

DOI 10.15372/FGV20190201

ВВЕДЕНИЕ

Реакция восстановления элементарной серы из ее диоксида молекулярным водородом является эндотермической:



$$\Delta H_{298} = 22.249 \text{ ккал/моль.}$$

Она характеризуется положительным значением свободной энергии Гиббса $\Delta G = 15.845$ ккал/моль. В силу этих обстоятельств данная реакция должна быть труднопротекаемой и осуществляться на практике каталитически [1–5]. Применение нового подхода — химическое превращение неорганических соединений под воздействием цепных реакций [6–12] — позволило установить, что SO_2 под воздействием цепной разветвленной реакции окисления водорода в области самовоспламенения водородокислородных смесей ($T = 450 \div 500$ °С, $p \leq 200$ Торр) подвергается глубокому химическому превращению с образованием элементарной серы. Между тем, как было показано в [9], над вторым пределом самовоспламенения водородокислородных смесей в режиме медленной реакции окисления водорода происходит превращение SO_2 в SO_3 .

Процесс в области самовоспламенения осуществлялся в проточных условиях в цилиндрическом кварцевом реакторе в режиме цепного разреженного пламени водородокислородных

смесей, содержащих добавки SO_2 [6–8]. Необходимо отметить, что добавки SO_2 влияют на динамику процесса горения при определенных скоростях реагирующей смеси в реакторе. Пламя из непрерывного режима переходит в режим чередующихся последовательных световых вспышек с определенной частотой и интенсивностью. Наблюдаемое явление получило название «прерывистые пламена». Важно отметить, что в обоих режимах сопряженный процесс химического превращения SO_2 протекает с образованием элементарной серы и может быть представлен в виде брутто-реакции:

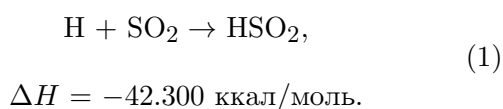


$$\Delta H_{298} = 3.988 \text{ ккал/моль,}$$

которая характеризуется высоким экзотермическим эффектом и отрицательным значением изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G = -82.744$ ккал/моль. В данном сопряженном процессе, характеризуемом столь благоприятными (выгодными) значениями ΔH и ΔG , химическое превращение SO_2 протекает с участием тех же активных центров, что и окисление водорода. В этих условиях, т. е. в области самовоспламенения водородокислородных смесей, ведущими активными центрами являются атомы водорода, тогда как над вторым пределом, в области медленной реакции, таковыми являются радикалы HO_2 со свободной валентностью кислорода, которые и окисляют SO_2 в SO_3 [9].

В работах [11, 12] проведен кинетический анализ процесса химического превращения SO_2

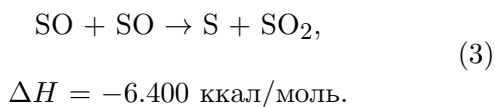
под воздействием цепной реакции окисления водорода в режиме самовоспламенения с учетом всех возможных элементарных реакций. Путем численного анализа установлены основные элементарные реакции, которые ответственны за образование серы, и предложен механизм химического превращения SO_2 в элементарную серу, инициированный атомами водорода. В общих чертах он сводится к следующей последовательности элементарных стадий. Атомы водорода, первоначально образующиеся в цепной реакции окисления водорода, присоединяются к молекуле SO_2 :



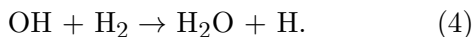
Эта реакция сильно экзотермическая и протекает практически при любых столкновениях. Далее частица HSO_2 по реакции второго порядка может распасться с образованием SO и OH :



Атомарная сера образуется в результате реакции



Гидроксильные радикалы OH , образующиеся в реакции (2), реагируя с водородом, обеспечивают как образование конечного продукта окисления водорода — воды, так и генерацию атомов водорода:



Атомы водорода вновь начнут цикл последовательных реакций (1)–(4) превращения SO_2 в серу.

Результаты кинетического анализа, выполненные в работах [11, 12], приводят к заключению, что в сопряженном процессе химического превращения SO_2 цепная реакция окисления водорода обеспечивает начальное образование атомов водорода, которые необходимы для начала цепи элементарных реакций (1)–(4) превращения SO_2 в серу. Поскольку атомы водорода генерируются и в самих реакциях (1)–(4), то цепная реакция окисления, обеспечивающая начальное образование атомов водорода,

по существу, является стадией зарождения (нулевая стадия) цепной реакции (1)–(4). Отсюда следует вывод: смеси SO_2 с H_2 могут реагировать с образованием серы по цепному механизму, если будет обеспечено инициирование цепей — первоначальное образование атомов водорода.

В настоящей работе осуществлена реакция взаимодействия H_2 с SO_2 в отсутствие катализаторов с целью установления истинной природы реакции — является ли она цепной реакцией окисления водорода связанным в диоксиде серы кислородом, в результате которой наряду с продуктом окисления водой восстанавливается также элементарная сера из SO_2 . Изучены кинетические закономерности реакции при различных температурах и давлениях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на вакуумной установке в статических условиях, обычно используемых для изучения кинетики цепных реакций окисления водорода и углеводородов. Реакция осуществлялась в замкнутом кварцевом сосуде объемом 1100 см^3 , диаметром 8 см при исходном давлении реагирующей смеси $p = 300 \text{ Торр}$ в интервале температуры $T = 350 \div 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Изучалась смесь $2\text{H}_2 + \text{SO}_2$ стехиометрического состава, которая заранее готовилась в стеклянных баллонах, присоединенных к общему коллектору. Перед опытом реагирующая смесь из баллонов перепускалась через коллектор в перепускной сосуд известного объема при определенном давлении. Перепуск осуществлялся резким поворотом крана. После перепуска в реактор обеспечивалось необходимое исходное давление реагирующей смеси в реакторе. Давление в реакторе и во всех коммуникациях вакуумной установки измерялось с помощью стационарно установленных ртутных манометров. Реактор обогревался терморегулируемой электропечью. По всему объему реактора устанавливалась постоянная температура. Возможные ее колебания не превышали $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Температура в реакторе измерялась тонкими хромель-алюмелевыми термодарами в тонкостенных кварцевых трубках. Термодары перемещали вдоль оси реактора и по вертикальному сечению. Тепловой эффект медленно протекающей реакции не оказывал влияния на терморегулируемый тепловой режим реактора.

Расход водорода и SO_2 определялся периодически по ходу опыта путем отбора проб

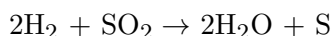
из реактора микрошприцем через специальный штуцер — пробоотборник, вмонтированный в реактор с торца.

По ходу эксперимента проводился хроматографический анализ водорода и SO_2 на разделительных колонках, заполненных адсорбентами Porapak Q и Reoplex-400 соответственно. Газ-носитель — гелий.

Наряду с экспериментом, выполнен численный кинетический анализ рассматриваемого механизма цепной реакции взаимодействия диоксида серы с водородом, включающего в себя альтернативные каналы зарождения цепей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты проводили со смесью состава $2\text{H}_2 : \text{SO}_2$ в статических условиях при $p = 300$ Торр и различных температурах. После напуска реагирующей смеси в предварительно нагретый реактор давление постепенно падало. Результаты, полученные при $T = 350, 400$ и 500 °С, представлены на рис. 1. Видно, что чем ниже температура в реакторе, тем больше процесс растянут во времени. Согласно стехиометрическому уравнению



в результате полного превращения реагирующей смеси давление в реакторе может уменьшиться на одну треть при условии выпадения серы из газовой фазы в осадок. Иначе говоря, при полном завершении химического превращения стехиометрической смеси в наших условиях давление в реакторе должно уменьшиться

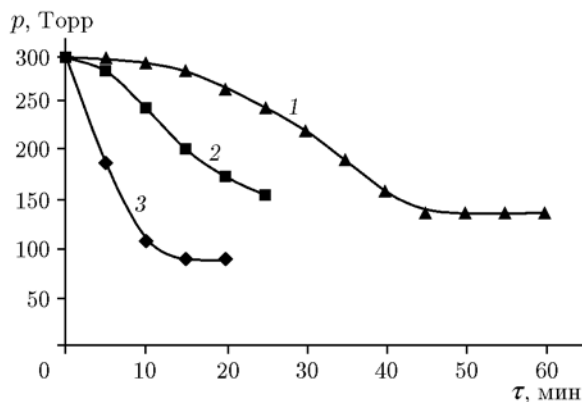


Рис. 1. Изменение во времени общего давления реагирующей смеси при $T = 350$ (1), 400 (2), 500 °С (3) (состав $2\text{H}_2 : \text{O}_2$, $p = 300$ Торр)

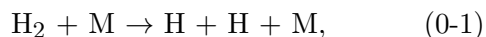
до 200 Торр. Следует отметить, что в реальном эксперименте давление паров воды — продукта реакции — частично по ходу реакции может уменьшиться также из-за конденсации некоторой доли паров воды в стеклянных коммуникациях, соединяющих ртутный манометр с реактором. Это наглядно видно по изменению давления при $T = 500$ °С (см. рис. 1), когда оно изменилось значительно больше чем на одну треть от исходного давления. При более низких температурах этот эффект менее заметен.

Говоря в целом, уменьшение давления во времени свидетельствует в пользу протекания химического превращения реагирующей смеси. При этом изменение давления тем резче, чем выше температура, как следствие повышения скорости превращения реагирующей смеси.

О протекании химического превращения реагирующей смеси однозначно свидетельствуют данные по расходу реагентов SO_2 и водорода. На рис. 2 представлены кривые изменения концентрации реагентов во времени при различных температурах. С повышением температуры расход реагентов меняется резче и процесс завершается в более короткий период времени, что иллюстрируют рис. 3, 4, на которых отдельно приведены кинетические кривые расхода водорода и SO_2 при разных температурах.

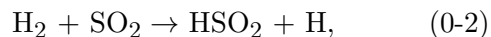
После завершения опыта при удалении газов вакуумным насосом из реактора в стеклянных коммуникациях установки появляется слабый желтоватый налет серы.

Таким образом, совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о протекании химического превращения смеси водорода с SO_2 . Процесс протекает самопроизвольно, без применения специальных инициаторов. Образование первоначальных атомов водорода, т. е. стадия инициирования цепей в данной реагирующей системе, может быть результатом либо реакции распада водорода на атомы



$$\Delta H = 104 \text{ ккал/моль},$$

либо реакции взаимодействия SO_2 с водородом



$$\Delta H = 61.7 \text{ ккал/моль}.$$

Для константы скорости реакции (0-1) второго порядка в литературе есть конкретные

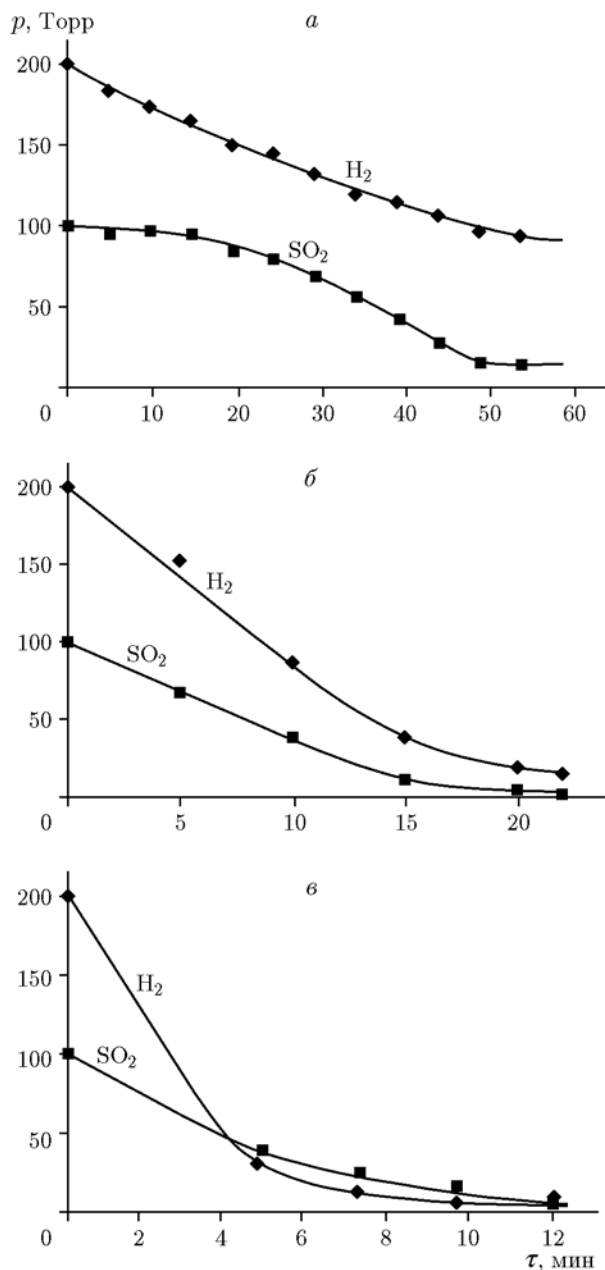


Рис. 2. Кинетика расхода реагентов при $T = 350$ (а), 400 (б), 500 °C (в) (состав $2\text{H}_2 : \text{O}_2$)

данные [13] при энергии активации $E_{0-1} = 104$ ккал/моль. Относительно реакции (0-2) данных нет. Однако для протекания реакции энергия активации должна быть не меньше значения ΔH , т. е. $E \cong 62$ ккал/моль.

Очевидно, инициирование цепей по этим реакциям не может быть эффективным. Можно предположить, что они могут быть реализованы гетерогенным путем с участием стенок реактора. Гетерогенное инициирование, напри-

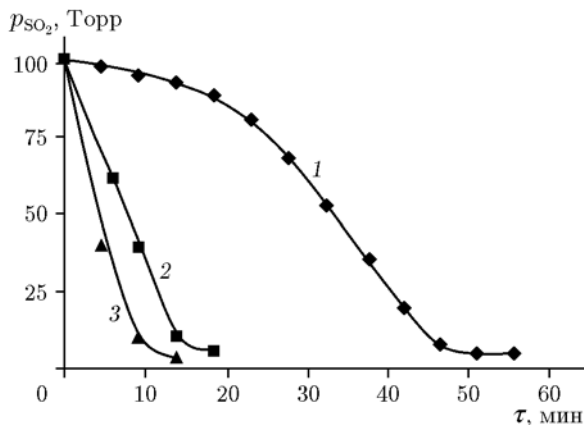


Рис. 3. Кинетика расхода SO₂ при $T = 350$ (1), 400 (2), 500 °C (3) (состав $2\text{H}_2 : \text{SO}_2$)

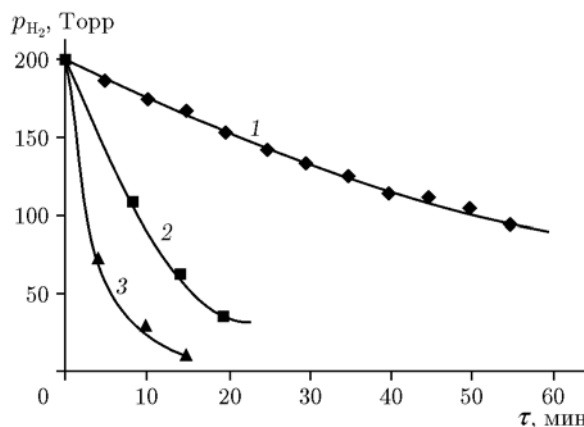


Рис. 4. Кинетика расхода H₂ при $T = 350$ (1), 400 (2), 500 °C (3) (состав $2\text{H}_2 : \text{SO}_2$)

мер, цепных реакций окисления углеводородов было установлено в работах [14, 15], где для выявления роли стенок реактора при протекании цепных газофазных реакций был разработан «бесстеночный реактор» с лазерным подогревом. Реакция проводилась в цилиндрическом проточном реакторе с торцевым лазерным облучением. Процесс протекал непосредственно под воздействием лазерного пучка диаметром $7 \div 8$ мм в цилиндрическом реакторе диаметром 10 см с необогреваемыми стенками. В этих условиях, например, пропанокислородная смесь реагировала только при $T > 500$ °C. При этом процесс протекал в режиме крекинга, а не в окислительном. Продукты окисления в заметных количествах в опытах с протеканием реакции под лазерным лучом не обнаружены. Аналогичная картина наблюдается и для других углеводородов. В обычных реакторах про-

Термодинамические и кинетические характеристики элементарных реакций

Номер реакции	Реакция	ΔH_{673} , кал/моль	ΔG_{673} , кал/моль	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Источник
				A^*	n	E^*	
0-1	$H_2 + M \rightarrow M + 2H$	103 600	87 700	$2.24 \cdot 10^{14}$	0	104 000	[13]
0-2	$H_2 + SO_2 \rightarrow HSO_2 + H$	61 700	59 300	$2.24 \cdot 10^{14}$	0	61 700	—
0-3-1	$N_2H_4 + M \rightarrow N_2H_3 + H + M$	81 400	63 200	$2.24 \cdot 10^{14}$	0	81 400	—
0-3-2	$N_2H_3 + H_2 \rightarrow N_2H_4 + H$	22 200	24 500	$2.24 \cdot 10^{14}$	0	22 000	—
1	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	-42 700	-28 000	$5.31 \cdot 10^8$	1.6	2 500	[19]
2	$HSO_2 + M \rightarrow SO + OH + M$	70 800	50 100	$3.01 \cdot 10^{22}$	0	0	[20]
3	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	-14 400	-12 700	$2.20 \cdot 10^{13}$	0	5 200	[21]
4	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	-6 600	-2 200	$1.21 \cdot 10^{11}$	0	0	[22]
5	OH + стенка \rightarrow гибель	—	—	$5.01 \cdot 10^0$	0	0	—

* A — моль \cdot см \cdot с \cdot К, E — кал/моль.

пан окисляется с заметной скоростью начиная уже с $T = 350$ °С. На основе этих фактов был сделан вывод о том, что в процессах цепных реакций окисления углеводородов (медленного горения) зарождение цепей реализуется гетерогенно. Ранее путем обнаружения свободных радикалов с помощью кинетического метода вымораживания радикалов [16] было установлено, что в реакции взаимодействия водорода с кислородом при низком давлении ($p = 0.6$ Торр) образование радикалов при $T \leq 500 \div 600$ °С протекает гетерогенно с энергией активации $E = 15$ ккал/моль и только при более высокой температуре — гомогенно с энергией активации $E = 50$ ккал/моль, близкой к тепловому эффекту реакции $H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$, равному $\Delta H = 56$ ккал/моль.

Аналогичные результаты получены в [17] для взаимодействия углеводородов с кислородом и распада различных соединений углеводородов и также сделан вывод, что зарождение радикалов при относительно низкой температуре может реализоваться исключительно гетерогенным путем.

Для проверки обоснованности предположения о гетерогенном пути зарождения цепей в рассматриваемом механизме были проверены оба отмеченных выше возможных пути зарождения радикалов. Элементарные реакции рассматриваемого цепного механизма превращения смеси SO_2 с водородом, включая предполагаемые реакции зарождения цепей (0-1) и (0-2), а также зарождения начальных атомов водо-

рода при иницировании процесса, например, добавками гидразина (реакции (0-3-1), (0-3-2)) приведены в таблице. В ней же представлены известные из литературы данные по константам скоростей отдельных элементарных реакций, а также предполагаемые значения для реакций гомогенного зарождения цепей (0-1), (0-2), (0-3-1), (0-3-2) и гетерогенной гибели радикалов на стенках реакционного сосуда.

Кинетический анализ численным методом с помощью программы SENKIN:CHEMKIN-II [18] показал, что схема реакционной модели с включением зарождения цепей по реакциям (0-1) и (0-2), как в отдельности, так и вместе взятых, не приводит к превращениям ни за какое обозримое время экспозиции. Процесс может пройти за время, наблюдаемое в опытах, если снизить до определенных значений энергию активации в константах скорости предполагаемых реакций зарождения цепей, имитируя их гетерогенное протекание. Так, например, при снижении энергии активации реакции зарождения (0-1) до значения 58 ккал/моль или реакции (0-2) до 50.8 ккал/моль при $T = 400$ °С по данным расчета процесс будет протекать в пределах, наблюдаемых в опытах, — 20 \div 22 мин. Результаты численного анализа по кинетике расхода водорода приведены на рис. 5. Как видно, они находятся в согласии с экспериментальными данными, представленными на рис. 2, и свидетельствуют о том, что рассматриваемая модель цепного протекания процесса может отражать кинетику химиче-

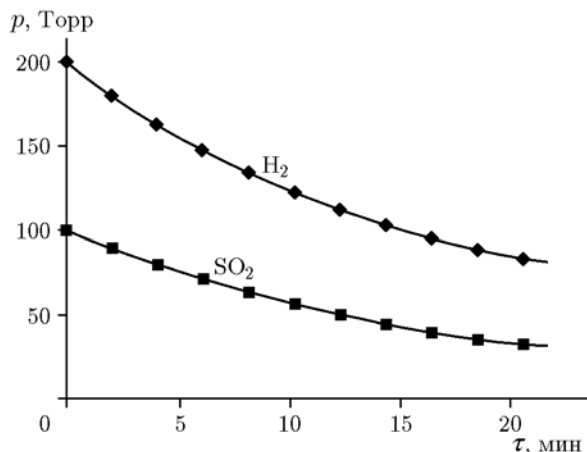


Рис. 5. Кинетика расхода реагентов, полученная расчетным путем (состав $2\text{H}_2 : \text{SO}_2$, $T = 400^\circ\text{C}$, $p_{\text{общ}} = 300$ Торр)

ского взаимодействия SO_2 с H_2 при определенных скоростях зарождения цепей. В рассматриваемой модели цепной реакции обрыв цепей представлен реакцией гибели активного центра OH на стенках реакционного сосуда. Константа скорости этой реакции подобрана такой, чтобы протекание процесса было чувствительным к изменениям константы. Расчетным путем проанализирован также рассматриваемый механизм цепного превращения для случая, когда инициирование цепей можно осуществить добавками некоего соединения, генерирующего начальные активные центры — атомы водорода. В качестве такого пути инициирования рассмотрены реакции (0-3-1) и (0-3-2) с участием гидразина. Вначале гетерогенно осуществляется реакция (0-3-1) распада гидразина, а затем гомогенно реализуется реакция (0-3-2), в которой гидразин восстанавливается. Например, такое инициирование при $T = 400^\circ\text{C}$ приводит к аналогичным результатам, если $E_{(0-3-1)} = 52$ ккал/моль. Как показывают расчеты, расход исходных реагентов для осуществления инициирования за всё время процесса ($20 \div 22$ мин) составляет сотые доли процента как в этом случае, так и во всех других рассмотренных случаях инициирования.

Полученные экспериментальные данные показывают, что с повышением температуры скорость химического превращения смеси SO_2 с водородом возрастает и при $T = 500^\circ\text{C}$ время практически полного завершения процесса уменьшается до $12 \div 15$ мин (см. рис. 4, 5). Между тем, как было установлено в [8], превра-

щение SO_2 в элементарную серу в цепной разветвленной реакции окисления водорода в режиме разреженного низкотемпературного пламени водородокислородных смесей составляет секунды и доли секунды. В этих условиях цепная разветвленная реакция окисления водорода обеспечивает высокую концентрацию атомов водорода, инициирующих сопряженный процесс химического превращения SO_2 в элементарную серу. Как показывает численный анализ, в рассматриваемой цепной неразветвленной реакции превращения смеси диоксида серы с водородом для протекания процесса в таком же малом интервале времени (до $\tau = 0.4$ с) необходимо увеличить скорость зарождения цепей, например, по реакции (0-2), уменьшая для этого энергию активации до $E = 44$ ккал/моль. При этом, как показывает расчет, концентрация атомов водорода возрастет более чем до 10^{11} частиц/см³ вместо 10^9 частиц/см³ при инициировании в случае, когда процесс протекает за $10 \div 15$ мин. Такие и более высокие концентрации атомов водорода действительно возникают в цепной разветвленной реакции окисления водорода. Поэтому в сопряженном процессе время превращения SO_2 сильно сокращается. Более того, образующиеся при этом атомы серы, как показал кинетический анализ, взаимодействуют с кислородом, размножая цепи быстрее, чем атомы водорода, которые реагируют с кислородом по реакции разветвления цепей [12].

Отличительной особенностью сопряженного процесса превращения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода является то, что окисление водорода и превращение SO_2 реализуются с участием одних и тех же активных центров — атомов водорода и радикалов OH . Последние и в том и в другом случае образуются при взаимодействии атомов H с кислородом. Однако, если в первом случае при окислении водорода его атомы образуют OH при взаимодействии с молекулярным кислородом O_2 , то во втором случае радикалы OH образуются при взаимодействии с SO_2 , т. е. со связанным кислородом. В первом случае наряду с OH образуется также атом кислорода с двумя свободными валентностями, которые далее размениваются на радикал OH и атом водорода. Во втором случае атомы водорода сначала присоединяются к SO_2 , образуя частицу HSO_2 , которая затем в реакции второго порядка распадается на OH и SO . Второй

атом кислорода в этом случае остается связанным в частице SO, поэтому разветвление не происходит. В обоих случаях радикалы OH, отрывая атомы водорода у исходного реагента — водорода, образуют воду — продукт окисления водорода. В силу этих обстоятельств отдельно взятые реакции взаимодействия водорода с молекулярным кислородом O₂ и диоксидом серы SO₂ являются цепными реакциями окисления водорода. В первом случае окисление водорода происходит по цепному разветвленному механизму, а во втором — по цепному неразветвленному.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные данные, полученные в данной работе, наглядно демонстрируют реальное протекание «цепной неразветвленной реакции» окисления водорода диоксидом серы. Рассмотренный здесь механизм представлен ключевыми стадиями этой цепной реакции. Он может быть расширен также другими элементарными стадиями, которые, однако, не привнесут коренных изменений в динамику процесса данной цепной реакции, но могут выявить новые особенности цепных газофазных реакций окисления «связанным» кислородом.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhu T., Draher A., Flytzani-Stephanopoulos M. Direct reduction of SO₂ to elemental sulfur by methane over ceria-based catalysts // Appl. Catal. B: Environ. — 1999. — V. 21. — P. 103–120.
- Paik S. Ch., Kim H., Chung J. Sh. The catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur with H₂ or CO // Catal. Today. — 1997. — V. 38, N 2. — P. 1931.
- Han G. B., Park N.-K., Yoon S. H., Lee T. J., Han G. Y. Direct reduction of sulfur dioxide to elemental sulfur with hydrogen over Sn—Zr-based catalysts // Ind. Eng. Chem. Res. — 2008. — V. 47, N 14. — P. 4658.
- Han G. B., Park N.-K., Lee T. J. Effect of O₂ on SO₂ reduction with CO or H₂ over SnO₂—ZnO₂ catalyst // Ind. Eng. Chem. Res. — 2009. — V. 48, N 23. — P. 10307.
- Ishiguro A., Lio X., Nakajima T., Wakatsuki Y. Efficient reduction of sulfur dioxide with hydrogen over TiO₂-supported catalysts derived from ruthenium salts and ruthenium cluster complexes // J. Catal. — 2002. — V. 206, N 1. — P. 159.
- Манташян А. А., Микаелян А. Ж. Стабильные и «прерывистые» низкотемпературные цепные пламена водорода в присутствии SO₂ // Хим. журн. Армении. — 2006. — Т. 59, № 2. — С. 8–17.
- Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., Хачатрян С. Р., Арутюнян А. А. «Прерывистые» пламена водородокислородных смесей с добавками диоксида серы. Параметрические характеристики по световому излучению // Хим. журн. Армении. — 2010. — Т. 63, № 1. — С. 27–37.
- Манташян А. А., Макарян Э. М., Аветисян А. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М. Влияние SO₂ на цепную реакцию окисления водорода. «Прерывистые пламена» // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 3–12.
- Манташян А. А. Сопряженные процессы химического превращения диоксида серы под воздействием цепных газофазных реакций // Журн. физ. химии. — 2015. — Т. 89, № 1. — С. 43–49.
- Манташян А. А. Кинетические проявления процесса низкотемпературного горения углеводородов и водорода — холодные и прерывистые пламена // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, №2. — С. 3–17.
- Манташян А. А., Макарян Э. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М. Химическое превращение SO₂ в низкотемпературном разреженном пламени водородокислородных смесей. 1. Кинетический анализ процесса // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 6. — С. 26–34.
- Манташян А. А., Макарян Э. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М. Химическое превращение SO₂ в низкотемпературном разреженном пламени водородокислородных смесей. 2. Механизм образования элементарной серы // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 6. — С. 35–43.
- Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J. A., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J. Evaluated kinetic data for combustion modeling // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1992. — V. 21. — P. 411–429.
- Сукиасян А. А., Хачатрян Л. А., Манташян А. А. Сложные газофазные реакции превращения углеводородокислородных смесей в условиях лазерного нагрева // Кинетика и катализ. — 1989. — Т. 30, № 2. — С. 272–277.
- Mantashyan A. A. Peculiarities of the slow combustion of a hydrocarbons in a «wall-less» reactor with laser heating // Combust. Flames. — 1998. — V. 145. — P. 261–265.
- Гарибян Т. А., Манташян А. А., Налбандян А. Б. Применение метода ЭПР для изучения медленных газофазных реакций // Докл.

- АН СССР. — 1969. — Т. 186, № 5. — С. 1114–1116.
17. **Налбандян А. Б., Манташян А. А.** Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. — Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975.
18. **Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A.** SENKIN: A FORTRAN program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis // Sandia Nat. Lab. Rep. SAND-87-8248. — Livermore, CA, 1987. — Available at: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>.
19. **Blitz M. A., Hughes K. J., Pilling M. J., Robertson S. H.** Combined experimental and master equation investigation of the multiwell reaction $\text{H} + \text{SO}_2$ // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 2996–3009.
20. **Stickel R. E., Chin M., Daykin E. P., Hynes A. J., Wine P. H., Wallington T. J.** Mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of CS_2 in the presence of O_2 // J. Phys. Chem. — 1993. — V. 97. — P. 13653–13661.
21. **Baulch D. L., Drysdale D. D., Horne D. G.** An assessment of rate data for high-temperature systems // Symp. Int. Combust. Proc. — 1973. — V. 14. — P. 107–118.
22. **Schofield K.** Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1973. — V. 2. — P. 25–84.

Поступила в редакцию 16.07.2017.

После доработки 12.02.2018.

Принята к публикации 23.05.2018.
