

УДК 541.124.7:518.5

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ НА ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА И ВОДОРОДА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

А. А. Манташян, Э. М. Макарян

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Армении, 0014 Ереван, Армения
adolph@ichph.sci.am

Путем численного кинетического анализа изучено влияние SO_2 на процессы окислительного превращения водорода и метана в широком диапазоне температур $400 \div 1500$ °С при давлении реагирующей смеси 1 атм. Анализ показал, что диоксид серы может оказывать как ускоряющее, так и ингибирующее воздействие на окислительные процессы превращения водорода и метана, что является следствием участия SO_2 и продуктов его химического превращения в сопряженном процессе. Ускоряющее воздействие SO_2 на изученные процессы окислительного превращения водорода и метана наблюдается в области низких температур, а замедляющее — в области повышенных.

Ключевые слова: диоксид серы, процессы окислительного превращения, водород, метан, атомы, свободные радикалы.

DOI 10.15372/FGV20210101

ВВЕДЕНИЕ

Влиянию газа SO_2 на различные процессы горения уделяется большое внимание. В частности, установлено отрицательное воздействие SO_2 на протекание высокотемпературного горения [1–11]. В то же время в работах [12–15] показано, что добавки SO_2 оказывают ускоряющее влияние, в частности, на низкотемпературное горение — окислительное превращение метана [12, 13], а также на медленное горение водорода [14, 15] при определенных условиях — при температурах и давлениях над вторым пределом самовоспламенения водородокислородных смесей.

Подробный кинетический анализ окислительного превращения метана в широком диапазоне температур, выполненный на основе составленной химической модели процесса, включающей в себя большой набор возможных основных элементарных реакций, показал, что с изменением температуры в широком диапазоне в результате изменения конкуренции элементарных реакций меняются кинетические характеристики окислительного процесса [16]. Образующиеся в сопряженном процессе химического превращения диоксида серы монооксид серы и элементарная сера вступают в различные реакции, оказывая влияние на динамику

процесса в целом.

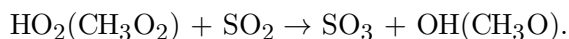
В настоящей работе осуществлен кинетический анализ процессов окислительного превращения водородокислородных и метанокислородных смесей, содержащих также SO_2 . Анализ проводился численным методом. Модели окислительного химического превращения водорода и метана рассматривались в отдельности. В модели входили также элементарные реакции с участием атомов и радикалов, установленные в [13], ответственные за химическое превращение SO_2 . Эти реакции выявлены в результате кинетического анализа, основанного на экспериментальных данных превращения SO_2 в процессе низкотемпературного разреженного пламени водородокислородных смесей, содержащих добавки SO_2 [17, 18]. Следует отметить, что модель окислительного превращения метана без добавок SO_2 , включающая в себя большое количество различных возможных элементарных реакций с участием атомов и радикалов, ранее была проанализирована и обсуждена в работах [19–21].

Выбор процессов окислительного превращения водорода и метана для изучения влияния на них диоксида серы обусловлен тем, что эти процессы, по крайней мере в области относительно низких температур, протекают по цепному механизму двух типов: окисление водорода — по сплошь разветвленному цепно-

му механизму, а метана — по вырожденно-разветвленному цепному механизму. Результаты кинетического анализа могут способствовать выявлению этих обстоятельств, т. е. характерных особенностей воздействия двух типов цепных реакций на динамику развития окислительного превращения сплошь разветвленных и вырожденно-разветвленных цепных реакций в присутствии добавок диоксида серы.

МЕТОДИКА КИНЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Расчеты проводились с использованием вычислительной программы SENKIN CHEMKIN II [22]. Для анализа процессов окислительного превращения как водорода, так и метана применялась модель химического превращения SO_2 с участием атомов и радикалов H, OH, O, которые образуются в ходе окислительного превращения водорода и метана (табл. 1, 2). По сути, эта модель отражена в работах по кинетическому анализу превращения диоксида серы на основе экспериментальных результатов превращения SO_2 в разреженных низкотемпературных пламенах водородокислородных смесей [19] и включает в себя выявленную новую «цепную реакцию окисления водорода диоксидом серы» [23]. Окислительное превращение метана представлено моделью, содержащей множество возможных элементарных реакций, на основе которой в работе [21] численным методом проведен кинетический анализ окислительного превращения метана. При анализе влияния SO_2 на окислительное превращение метана расчеты осуществлялись на основе совместного рассмотрения моделей с набором элементарных реакций, которые представлены в табл. 1 и в табл. 2 с исключением повторяющихся элементарных реакций. При рассмотрении окислительного превращения как водорода, так и метана в моделях учтены также реакции пероксидных радикалов HO_2 и CH_3O_2 с SO_2 :



Результаты численного анализа для окислительного превращения водорода и метана в присутствии добавок SO_2 содержатся в табл. 3 и 4. Использовались смеси с различным содержанием реагентов — $\text{H}_2(\text{CH}_4) : \text{O}_2 : \text{SO}_2$. Анализ во всех случаях выполнялся при темпе-

ратурах $T = 400 \div 1500$ °C. Определялось время расщедования 50 % метана и водорода (τ) анализируемых реагирующих смесей.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматривая в целом результаты численного кинетического анализа окислительного химического превращения как водорода, так и метана, можно прийти к выводу, что диоксид серы при всех температурах оказывает определенное воздействие на окислительный процесс. Как правило, это воздействие положительное при пониженных температурах, а при повышенных температурах SO_2 оказывает тормозящее воздействие, как это отмечается в ряде работ [1–11] по влиянию SO_2 на процессы высокотемпературного горения. Особенно четко положительное воздействие SO_2 наблюдается в случае окислительного превращения водорода. Так, например, при самой низкой температуре ($T = 400$ °C) в смесях, богатых кислородом, расчетное время расщедования 50 % исходного водорода реагирующей смеси без добавок SO_2 составляет $\tau = 3.53 \cdot 10^3$ с, тогда как в присутствии добавок SO_2 время резко сокращается и не превышает $\tau = 9.17 \cdot 10^{-4}$ с (см. табл. 3). Отличие этих времен очень большое и достигает ≈ 7 порядков. С повышением температуры отличие уменьшается до 5–6 порядков при $T = 550$ °C, а при $T = 600$ °C — до ≈ 3 порядков. При более высоких температурах наблюдается еще большее снижение отличий во времени. При $T = 700$ °C оно становится очень малым, а при $T = 700$ и 800 °C различия уже отсутствуют. Начиная с $T = 900$ °C отличие времен расщедования 50 % исходного водорода в смесях, содержащих SO_2 , начинает постепенно увеличиваться и замедляющее воздействие SO_2 становится преобладающим. При $T = 1500$ °C эти времена отличаются в два раза.

Таким образом, совокупность данных кинетического анализа, полученных в широком диапазоне температур $T = 400 \div 1500$ °C, показывает, что при низких температурах в области 400 ÷ 800 °C добавки SO_2 оказывают не ингибирующее влияние на окислительный процесс, а, наоборот, ускоряют его. По сути, это область температур самовоспламенения водородокислородных смесей. При этих температурах и давлениях водородокислородных смесей, соответствующих самовоспламенению, определяющую роль играет элементарный акт раз-

Таблица 1

Набор основных элементарных реакций
окислительного превращения водорода с добавками диоксида серы

Номер реакции	Реакция	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Источник
		A , моль, см ³ , с, К	n	E , кал/моль	
1	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	$7.95 \cdot 10^{14}$	0	44 950.0	[24]
2	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$2.20 \cdot 10^{13}$	0	5 140.0	[25]
3	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$9.75 \cdot 10^{13}$	0	14 850.0	[26]
4	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$4.78 \cdot 10^4$	2.67	6 290.0	[27]
5	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0	0	[28]
6	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0	0	[29]
7	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0	50 700.0	[27]
8	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$1.21 \cdot 10^{17}$	0	47 500.0	[27]
9	$H + SO_2 \rightarrow SO + OH$	$1.35 \cdot 10^{22}$	-2.30	30 965.0	[30]
10	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	$5.31 \cdot 10^8$	1.59	2 470.0	[30]
11	$H + SO_2 \rightarrow HOSO$	$2.33 \cdot 10^8$	1.63	7 300.0	[30]
12	$HSO_2 + M \rightarrow SO + OH + M$	$3.01 \cdot 10^{22}$	0	0	[31]
13	$HOSO \rightarrow OH + SO$	$1.66 \cdot 10^{16}$	-0.32	67 724.0	[32]
14	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	$1.21 \cdot 10^{11}$	0	0	[33]
15	$SO + O \rightarrow S + O_2$	$2.05 \cdot 10^{13}$	0	14 150.0	[34]
16	$SO + O + M \rightarrow SO_2 + M$	$1.81 \cdot 10^{17}$	0	0	[35]
17	$S + O_2 \rightarrow SO + O$	$5.18 \cdot 10^4$	2.4	-1 907.0	[36]
18	$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	$9.63 \cdot 10^{10}$	0	4 531.0	[37]
19	$S + SO_2 \rightarrow SO + SO$	$5.88 \cdot 10^{12}$	0	9 034.0	[38]
20	$S + S + M \rightarrow S_2 + M$	$7.18 \cdot 10^{14}$	0	-407.0	[39]
21	$SO_2 + O \rightarrow SO + O_2$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	19 460.0	[35]
22	$H + HSO_2 \rightarrow H_2 + SO_2$	$1.57 \cdot 10^{12}$	0	0	[2]
23	$OH + HSO_2 \rightarrow H_2O + SO_2$	$4.58 \cdot 10^{12}$	0	0	[2]
24	$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$	$1.80 \cdot 10^{15}$	0	0	[40]
25	$SO_2 + O \rightarrow SO_3$	$3.68 \cdot 10^{11}$	0	1 700	[41]
26	$HO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + OH$	$5.36 \cdot 10^8$	0	0	[42]
27	$H \rightarrow 0.5H_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—
28	$OH \rightarrow 0.5H_2 + 0.5O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—
29	$O \rightarrow 0.5O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—
30	$SO_3 + SO \rightarrow 2SO_2$	$1.20 \cdot 10^7$	0	0	[43]

Таблица 2

Набор возможных элементарных реакций
окислительного превращения метана с добавками диоксида серы

Номер реакции	Реакция	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Источник
		A, моль, см ³ , с, К	n	E, кал/моль	
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	$3.97 \cdot 10^{13}$	0	56 800	[27]
2	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$7.52 \cdot 10^{12}$	0	28 200	[44]
3	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1.85 \cdot 10^{12}$	0	20 260	[45]
4	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	$8.10 \cdot 10^{11}$	0	0	[46]
5	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$	$4.10 \cdot 10^{12}$	0	8 840	[27]
6	$\text{CH}_3 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	$1.20 \cdot 10^{14}$	0	0	[47]
7	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$3.60 \cdot 10^{13}$	0	0	[48]
8	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HO}_2$	$1.20 \cdot 10^{10}$	0	-600	[47]
9	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1.00 \cdot 10^{16}$	0	90 500	[27]
10	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	$2.40 \cdot 10^{11}$	0	10 400	[49]
11	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$4.45 \cdot 10^{11}$	0	1 000	[50]
12	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.45 \cdot 10^{11}$	0	1 000	[50]
13	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HO}_2$	$2.40 \cdot 10^{12}$	0	9 930	[47]
14	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OOH}$	$1.80 \cdot 10^{11}$	0	18 500	[47]
15	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OOH}$	$1.81 \cdot 10^{12}$	0	13 700	[51]
16	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_2\text{O}$	$3.01 \cdot 10^{11}$	0	0	[47]
17	$\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$2.48 \cdot 10^3$	2.98	40 000	[52]
18	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3$	$3.01 \cdot 10^{13}$	0	26 000	[47]
19	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{H}$	$1.57 \cdot 10^{11}$	0	8 840	[47]
20	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_3\text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{11}$	0	2 980	[47]
21	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	$3.00 \cdot 10^{11}$	0	4 060	[51]
22	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	$3.01 \cdot 10^9$	0	2 580	[51]
23	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	$6.02 \cdot 10^{13}$	0	0	[47]
24	$\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$6.80 \cdot 10^{13}$	0	26 320	[53]
25	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$5.42 \cdot 10^{13}$	0	13 500	[26]
26	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$4.70 \cdot 10^{10}$	0	2 280	[54]
27	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9.03 \cdot 10^{12}$	0	24 630	[27]
28	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[47]
29	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	$3.60 \cdot 10^{12}$	0	0	[47]
30	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$2.20 \cdot 10^{11}$	0	-1 550	[50]
31	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$3.01 \cdot 10^{12}$	0	13 070	[27]
32	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$9.60 \cdot 10^{10}$	0	12 570	[51]

Продолжение таблицы 2

Номер реакции	Реакция	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Источник
		A, моль, см ³ , с, К	n	E, кал/моль	
33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.14 \cdot 10^{12}$	0	0	[55]
34	$\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$	$7.30 \cdot 10^{11}$	0	18 470	[29]
35	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{OH} + \text{CO}_2$	$1.50 \cdot 10^{14}$	0	23 700	[29]
36	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1.77 \cdot 10^{14}$	0	13 770	[56]
37	$\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[29]
38	$\text{H} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$	$8.60 \cdot 10^{12}$	0	3 460	[57]
39	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$1.10 \cdot 10^{14}$	0	15 500	[58]
40	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1.95 \cdot 10^{16}$	0	0	[37]
41	$\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$2.99 \cdot 10^{11}$	0	14 140	[59]
42	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$1.69 \cdot 10^{12}$	0	3 760	[27]
43	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$4.28 \cdot 10^{13}$	0	1 410	[27]
44	$\text{H} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1.20 \cdot 10^{11}$	0	0	[47]
45	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[51]
46	$\text{H} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$6.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[51]
47	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$	$5.70 \cdot 10^{13}$	0	8 200	[60]
48	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1.81 \cdot 10^{13}$	0	0	[48]
49	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0	0	[61]
50	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1.00 \cdot 10^{12}$	0	0	[37]
51	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$3.30 \cdot 10^{13}$	0	0	[62]
52	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	$8.50 \cdot 10^{10}$	0	0	[63]
53	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	$9.99 \cdot 10^{12}$	0	1 700	[29]
54	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH}$	$1.86 \cdot 10^{12}$	0	720	[50]
55	$\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$1.20 \cdot 10^{12}$	0	0	[64]
56	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{SO}_3$	$3.07 \cdot 10^7$	0	0	—
57	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$4.60 \cdot 10^{12}$	0	4 170	[37]
58	$\text{OH} + \text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$1.10 \cdot 10^{14}$	0	0	[65]
59	$\text{O} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$2.83 \cdot 10^{14}$	0	12 930	[66]
60	$\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$8.40 \cdot 10^{13}$	0	0	[27]
61	$\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$6.02 \cdot 10^{12}$	0	0	[47]
62	$\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$1.80 \cdot 10^{13}$	0	3 080	[47]
63	$\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$5.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[51]
64	$\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$9.99 \cdot 10^{12}$	0	4 690	[29]

Продолжение таблицы 2

Номер реакции	Реакция	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Источник
		A , моль, см ³ , с, К	n	E , кал/моль	
65	$O + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + OH$	$9.81 \cdot 10^{12}$	0	4510	[67]
66	$O + HCO \rightarrow CO_2 + H$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[27]
67	$O + HCO \rightarrow CO + OH$	$3.00 \cdot 10^{13}$	0	0	[27]
68	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$4.30 \cdot 10^{13}$	0	10430	[68]
69	$CH_3OOH \rightarrow CH_3O + OH$	$6.00 \cdot 10^{14}$	0	42280	[26]
70	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0	48500	[27]
71	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$9.31 \cdot 10^{15}$	0	42110	[69]
72	$CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$5.80 \cdot 10^{12}$	0	0	[50]
73	$CH_2O + O_2 \rightarrow HCO + HO_2$	$8.00 \cdot 10^{15}$	0	53500	[44]
74	$CH_2O + M \rightarrow CHO + H + M$	$1.26 \cdot 10^{16}$	0	77860	[27]
75	$CH_2O + M \rightarrow CO + H_2 + M$	$5.65 \cdot 10^{15}$	0	69550	[70]
76	$CH_2O + CH_3O_2 \rightarrow HCO + CH_3OOH$	$1.98 \cdot 10^{12}$	0	11660	[47]
77	$HCO + M \rightarrow H + CO + M$	$3.99 \cdot 10^{13}$	0	15520	[71]
78	$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	$3.10 \cdot 10^{12}$	0	0	[50]
79	$H + SO_2 \rightarrow SO + OH$	$1.35 \cdot 10^{22}$	-2.3	30965.0	[30]
80	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	$5.31 \cdot 10^8$	1.59	2470	[30]
81	$H + SO_2 \rightarrow HOSO$	$2.33 \cdot 10^8$	1.63	7300	[30]
82	$HSO_2 + M \rightarrow SO + OH + M$	$3.01 \cdot 10^{22}$	0	0	[31]
83	$HOSO \rightarrow OH + SO$	$1.66 \cdot 10^{16}$	-0.3	67724.0	[32]
84	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	$1.21 \cdot 10^{11}$	0	0	[33]
85	$SO + O \rightarrow S + O_2$	$2.05 \cdot 10^{13}$	0	14150	[34]
86	$SO + O + M \rightarrow SO_2 + M$	$1.81 \cdot 10^{17}$	0	0	[35]
87	$S + O_2 \rightarrow SO + O$	$5.18 \cdot 10^4$	2.4	-1907.0	[36]
88	$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	$9.63 \cdot 10^{10}$	0	4531.0	[37]
89	$S + SO_2 \rightarrow SO + SO$	$5.88 \cdot 10^{12}$	0	9034.0	[38]
90	$S + S + M \rightarrow S_2 + M$	$7.18 \cdot 10^{14}$	0	-407.0	[39]
91	$SO_2 + O \rightarrow SO + O_2$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0	19460	[35]
92	$H + HSO_2 \rightarrow H_2 + SO_2$	$1.57 \cdot 10^{12}$	0	0	[2]
93	$OH + HSO_2 \rightarrow H_2O + SO_2$	$4.58 \cdot 10^{12}$	0	0	[2]
94	$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$	$1.80 \cdot 10^{15}$	0	0	[40]
95	$HO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + OH$	$5.36 \cdot 10^8$	0	0	[42]
96	$CH_3O_2 \rightarrow 0.5C_2H_6 + O_2$	$7.94 \cdot 10^{-1}$	0	0	—

Продолжение таблицы 2

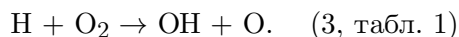
Номер реакции	Реакция	$K = AT^n \exp(-E/RT)$			Источник
		A, моль, см ³ , с, К	n	E, кал/моль	
97	$H \rightarrow 0.5H_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—
98	$OH \rightarrow 0.5H_2 + 0.5O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—
99	$O \rightarrow 0.5O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—
100	$HO_2 \rightarrow 0.5H_2O + 0.75O_2$	$5.01 \cdot 10^{-1}$	0	20 000	—
101	$CH_3O \rightarrow 0.5C_2H_6 + 0.5H_2O + 0.5O_2$	$2.52 \cdot 10^{-2}$	0	0	—
102	$CH_3 \rightarrow 0.5C_2H_6$	$5.01 \cdot 10^{-1}$	0	0	—
103	$CH_3OOH \rightarrow 0.5C_2H_6 + 0.5H_2O + 0.75O_2$	$1.00 \cdot 10^{10}$	0	40 000	—
104	$OH \rightarrow 0.5H_2O_2$	$7.94 \cdot 10^4$	0	0	—

Таблица 3

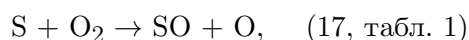
Время расходования 50 % исходного водорода при разных температурах в процессе превращения водородокислородных смесей различных составов $H_2 : O_2 : SO_2$, $p = 1$ атм

№ п/п	T, °C	τ , с, при составе $H_2 : O_2 : SO_2$					
		2 : 6 : 0	2 : 5 : 1	2 : 5 : 1 без реакций 17, 18	4 : 3 : 0	4 : 2 : 1	4 : 2 : 1 без реакций 17, 18
1	400	$3.53 \cdot 10^3$	$9.17 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^3$	$1.38 \cdot 10^4$	$3.14 \cdot 10^{-4}$	$5.42 \cdot 10^3$
2	500	$1.19 \cdot 10$	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$1.58 \cdot 10$	$1.11 \cdot 10^2$	$1.02 \cdot 10^{-4}$	$4.93 \cdot 10$
3	550	$3.58 \cdot 10^{-1}$	$8.95 \cdot 10^{-5}$	2.62	$8.01 \cdot 10^{-1}$	$7.13 \cdot 10^{-5}$	5.72
4	600	$3.06 \cdot 10^{-4}$	$6.16 \cdot 10^{-5}$	$5.09 \cdot 10^{-1}$	$9.13 \cdot 10^{-4}$	$5.28 \cdot 10^{-5}$	$7.83 \cdot 10^{-1}$
5	700	$4.32 \cdot 10^{-5}$	$3.41 \cdot 10^{-5}$	$3.05 \cdot 10^{-2}$	$5.37 \cdot 10^{-5}$	$3.23 \cdot 10^{-5}$	$3.77 \cdot 10^{-2}$
6	800	$2.11 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-5}$	$2.16 \cdot 10^{-3}$	$2.12 \cdot 10^{-5}$	$2.16 \cdot 10^{-5}$	$3.18 \cdot 10^{-3}$
7	900	$9.60 \cdot 10^{-6}$	$1.39 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$1.51 \cdot 10^{-5}$	$3.65 \cdot 10^{-4}$
8	1 000	$5.83 \cdot 10^{-6}$	$9.55 \cdot 10^{-6}$	$2.39 \cdot 10^{-5}$	$6.41 \cdot 10^{-6}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	$6.39 \cdot 10^{-5}$
9	1 100	$3.84 \cdot 10^{-6}$	$6.69 \cdot 10^{-6}$	$1.13 \cdot 10^{-5}$	$4.14 \cdot 10^{-6}$	$7.73 \cdot 10^{-6}$	$1.99 \cdot 10^{-5}$
10	1 200	$2.69 \cdot 10^{-6}$	$4.74 \cdot 10^{-6}$	$6.44 \cdot 10^{-6}$	$2.84 \cdot 10^{-6}$	$5.51 \cdot 10^{-6}$	$9.09 \cdot 10^{-6}$
11	1 500	$1.16 \cdot 10^{-6}$	$1.78 \cdot 10^{-6}$	$1.92 \cdot 10^{-6}$	$1.18 \cdot 10^{-6}$	$1.91 \cdot 10^{-6}$	$2.16 \cdot 10^{-6}$

ветвления цепей в цепной реакции окисления водорода:

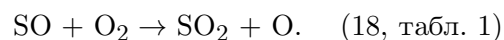


Как было установлено [17, 18], при этих температурах под воздействием цепной реакции окисления водорода в режиме низкотемпературного разреженного пламени диоксид серы подвергается глубокому превращению с образованием элементарной серы. Элементарная сера может реагировать с кислородом:



осуществляя реакцию разветвления с молекулярным кислородом не менее эффективно, чем атомы водорода по вышеприведенной реакции (3) из табл. 1.

Размножению цепей эффективно способствует также реакция



Реакции (17) и (18) включены в анализируемую схему (см. табл. 1), так же как и реакция (3). Численным кинетическим анализом процесса самовоспламенения водородокислородных смесей в присутствии добавок SO_2 с

Таблица 4
Сводная таблица времен расходования 50 % горючего
в водородо- и метаноокислородных смесях
различных составов
при температурах 500 и 1500 °С, $p = 1$ атм

CH ₄ : O ₂ : SO ₂	τ , с	H ₂ : O ₂ : SO ₂	τ , с
$T = 500$ °С			
2 : 4 : 0	$1.30 \cdot 10$	4 : 2 : 0	1.25
2 : 5 : 0	$1.48 \cdot 10$	4 : 3 : 0	1.22
2 : 4 : 1	$4.31 \cdot 10^{-1}$	4 : 2 : 1	$1.30 \cdot 10^{-5}$
$T = 1500$ °С			
2 : 4 : 0	$6.48 \cdot 10^{-5}$	4 : 2 : 0	$1.36 \cdot 10^{-6}$
2 : 5 : 0	$6.08 \cdot 10^{-5}$	4 : 3 : 0	$1.11 \cdot 10^{-6}$
2 : 4 : 1	$6.95 \cdot 10^{-5}$	4 : 2 : 1	$1.92 \cdot 10^{-6}$
$T = 500$ °С			
1 : 10 : 0	$6.23 \cdot 10$	2 : 5 : 0	$1.21 \cdot 10$
1 : 11 : 0	$7.30 \cdot 10$	2 : 6 : 0	$1.19 \cdot 10$
1 : 10 : 1	8.50	2 : 5 : 1	$1.35 \cdot 10^{-4}$
$T = 1500$ °С			
1 : 10 : 0	$7.80 \cdot 10^{-5}$	2 : 5 : 0	$1.12 \cdot 10^{-6}$
1 : 11 : 0	$8.20 \cdot 10^{-5}$	2 : 6 : 0	$1.16 \cdot 10^{-6}$
1 : 10 : 1	$8.40 \cdot 10^{-5}$	2 : 5 : 1	$1.79 \cdot 10^{-6}$

учетом реакций (17), (18) было показано, что добавки SO₂ расширяют области температур и давлений самовоспламенения водородокислородных смесей.

При $T > 800$ °С четко видно тормозящее воздействие SO₂ на окислительный процесс. Результаты численного анализа при исключении из анализируемого процесса реакций (17), (18) свидетельствуют о тормозящем воздействии SO₂ во всей анализируемой области температур. Изменение соотношения H₂ : O₂, как показывают данные численного кинетического анализа смеси, богатой кислородом H₂ : O₂ : SO₂ = 2 : 5 : 1, и смеси H₂ : O₂ : SO₂ = 4 : 2 : 1, отражает ту же принципиальную картину влияния SO₂ на окислительное превращение водородокислородных смесей в том же температурном диапазоне. Действительно, и положительное, и отрицательное воздействия SO₂ наблюдаются в том же интервале температур, что и в случае богатых кислородом смесей (см. табл. 3). Однако в богатых кислородом смесях положительное, т. е. ускоряющее, воздействие

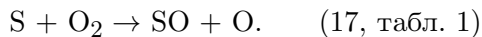
нагляднее выражено при более низких температурах.

Для проведения кинетического анализа окислительного превращения метана в присутствии SO₂, как уже было сказано, объединены модель окислительного превращения водорода (см. табл. 1), включающая в себя также элементарные реакции превращения добавок SO₂, с моделью окислительного превращения метана из работы [21]. При объединении из модели была исключена реакция зарождения цепей (1) из табл. 1, которая в отсутствие водорода в исходной реагирующей смеси не играет роли в процессе окислительного превращения метана. Помимо этого, была исключена одна из двух элементарных реакций, повторяющихся при объединении моделей. Объединенная модель — модель окислительного превращения метана с добавками SO₂ — приведена в табл. 2.

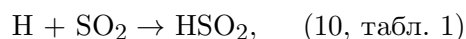
Расчеты процесса окислительного превращения метана с добавками SO₂ выполнялись в том же интервале температур, что и в процессе окислительного превращения водорода. Изучались реагирующие смеси CH₄ : O₂ : SO₂ составов 2 : 4 : 1 и 1 : 10 : 1. Полученные результаты, однако, не представлены в виде подробной таблицы, как это сделано в случае окислительного превращения водорода. Тем не менее в настоящей работе содержатся численные данные, иллюстрирующие отличие влияния SO₂ на процессы окислительного превращения водорода и метана. Наряду с этим, в табл. 4 приведены данные, полученные для различных составов реагирующих метано- и водородокислородных смесей при $T = 500$ и 1500 °С.

Характерным отличием, прежде всего привлекающим внимание, является то, что заметные превращения в случае метана наблюдаются при несколько более повышенных температурах. Важно отметить, что и в данном случае SO₂ также оказывает положительное ускоряющее влияние на окислительный процесс при пониженных температурах, однако это ускорение существенно слабее. Так, если при $T = 500$ °С времена превращения 50 % водорода в смеси H₂ : O₂ : SO₂ = 4 : 2 : 1 и в аналогичной смеси без добавки SO₂ отличаются примерно на 6 порядков, то в окислительном превращении метана в смеси CH₄ : O₂ : SO₂ = 2 : 4 : 1 такое отличие менее двух порядков. Ускоряющее влияние наблюдается до 700 ÷ 800 °С, как и при окислительном превращении водорода.

Слабое ускоряющее воздействие SO_2 на окислительный процесс превращения метана объясняется очевидным образом: при данных температурах нет заметного влияния разветвления цепей по реакции



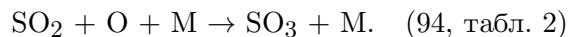
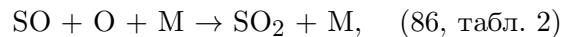
При этих температурах в окислительном процессе метана, очевидно, не обеспечивается достаточно глубокое превращение SO_2 с образованием элементарной серы. Начало превращения SO_2 , как следует из данных работ [18, 19] и построенной на их основе модели окислительного превращения водорода в присутствии добавок SO_2 , связано с реакциями



Они в данном случае не могут протекать достаточно эффективно, так как в процессе окислительного превращения метана концентрация атомов водорода, очевидно, несравненно ниже, чем в окислительном процессе водорода. В результате не обеспечивается образование атомов серы и оксида серы в последующих реакциях (12), (13), а затем и в реакции (14) из табл. 1.

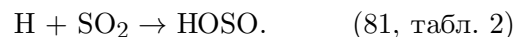
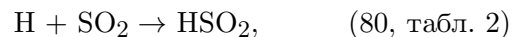
Однако наблюдаемое, хотя и более слабое, но ускоряющее влияние SO_2 на окислительный процесс метана в области низких температур связано с реакциями (56) и (95) (см. табл. 2) пероксидных радикалов CH_3O_2 и HO_2 с образованием SO_3 и более активных радикалов CH_3O и OH . Дальнейшие реакции этих радикалов активизируют окислительный процесс как метана, так и водорода в области медленной цепной реакции. Факт ускоряющего влияния добавок SO_2 на реакцию медленного горения (окисления) метана и медленного окисления водорода был установлен в работах [12–14] и объяснен отмеченными выше реакциями пероксидных радикалов с SO_2 .

Более заметное ингибирующее влияние SO_2 на окислительное превращение метана и водорода для реагирующих смесей различных составов наблюдается при $T = 1500^\circ\text{C}$. Для сравнения положительного и отрицательного влияния SO_2 на эти процессы данные при температурах 500 и 1500°C приведены в табл. 4. Наиболее существенное ингибирующее влияние SO_2 должно быть связано в основном с реакциями



Константа скорости элементарной реакции (86) существенно выше константы скорости реакции (94), однако концентрация SO в процессе окислительного превращения метана, очевидно, должна быть существенно ниже из-за того, что согласно анализируемой модели концентрация образующегося SO в процессе окислительного превращения метана гораздо ниже, чем при окислительном превращении водорода.

Химическое превращение SO_2 как в случае водорода, так и метана начинается в реакциях



В окислительном превращении метана атомы водорода образуются большей частью в реакциях (24), (25), (77) из табл. 2. Радикалы HCO , являющиеся основным источником образования атомов водорода по реакции (77), в свою очередь, образуются в реакциях активного промежуточного продукта окисления метана — формальдегида с радикалами (см. табл. 2). Естественно, эти реакции, а следовательно, и образование атомов водорода в этом процессе будут усиливаться во времени по мере накопления формальдегида в окислительном процессе.

Таким образом, численный кинетический анализ показал, что диоксид серы и продукты его химического превращения в сопряженных процессах под воздействием радикально-цепных реакций в широком диапазоне температур могут оказывать как ускоряющее, так и замедляющее воздействие на окислительный процесс. Ускоряющее влияние наблюдается при пониженных температурах, а замедляющее влияние — при повышенных.

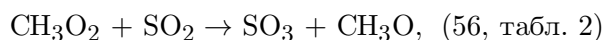
Обобщая результаты кинетического анализа, можно прийти к заключению, что фиксируемые отличия по влиянию SO_2 на окислительное превращение водорода и метана, очевидно, связаны с принципиально разными кинетическими схемами, лежащими в основе химического превращения этих двух соединений. Окислительное превращение водорода в области низких температур является сплошь разветвленной цепной реакцией, протекающей во взрывном режиме, а при осуществлении его в

проточных условиях и при пониженных давлениях — в режиме разреженного пламени. Между тем окисление метана при пониженных температурах в режиме медленного горения является более медленной цепной вырожденно-разветвленной реакцией. Если в первом случае разветвление цепей имеет место в результате взаимодействия ведущего процесс активного центра — атома водорода с исходным реагентом — кислородом, то в вырожденно-разветвленной реакции разветвление цепей реализуется в результате реакции превращения с участием образовавшегося промежуточного соединения. Оно должно не только образоваться, но и накапливаться в процессе окисления исходного реагента в той концентрации, которая необходима для заметного влияния этой реакции разветвления на развитие цепной реакции в целом.

Важно отметить, что SO_2 в среде водорода или водородсодержащего соединения, каковым является метан, может превращаться по цепному механизму, при этом стартовой реакцией является элементарный акт присоединения атома водорода к диоксиду серы (реакции 10 и 11, табл. 1). В силу этого образующиеся в реакции окисления водорода в высоких концентрациях атомы водорода реализуют начало весьма интенсивного превращения SO_2 с образованием атомарной серы. Последние, реагируя с молекулярным кислородом (реакция 17, табл. 1), осуществляют дополнительное, наряду с реакцией (3) (табл. 1), разветвление цепей, усиливая окислительное превращение водорода в области пониженных температур, характеризующих область самовоспламенения водородокислородных смесей. В результате окислительное превращение водородокислородных смесей, содержащих SO_2 , существенно усиливается, что и показывает кинетический анализ процесса.

В процессе окислительного превращения метаноокислородных смесей, содержащих SO_2 , лимитирующие стадии превращения диоксида серы (реакции 80 и 81, табл. 2) существенно уступают по скорости протекания тем же реакциям (реакции 10 и 11, табл. 1) в ходе окислительного превращения водорода. Источником образования атомов водорода в этом случае, как было отмечено выше, являются реакции распада радикалов CH_3O , HCO (реакции 24, 25, 77, табл. 2). Помимо этого, атомы водорода образуются из промежуточного продукта превращения метана (формальдегида), а также

из пероксидных радикалов CH_3O_2 в результате их квадратичного взаимодействия (реакция 11, табл. 2) и последующих реакций (24) и (25). Кроме того, что реакции образования атомов водорода в этом процессе уступают образованию этих активных центров в процессе окислительного превращения водорода, они в окислительном процессе метана расходуются во множестве элементарных актов, конкурируя с лимитирующими стадиями превращения SO_2 — реакциями (80), (81) из табл. 2. Ускоряющее воздействие SO_2 на окислительное превращение метана, наблюдаемое при низких температурах, во многом связано с реакцией



в которой малоактивные радикалы переходят в активные радикалы CH_3O . Ускоряющее влияние SO_2 на реакцию окисления метана первоначально было установлено в работе [12].

С повышением температуры роль указанных реакций уменьшается и ускоряющее влияние SO_2 на окислительные процессы как водорода, так и метана уменьшается. Например, атомы водорода — ведущие активные центры — всё с большей скоростью вступают с кислородом в тримолекулярную реакцию (реакция 5, табл. 1), переходя в малоактивный радикал HO_2 .

В процессе окислительного превращения метана усиливаются отмеченные выше элементарные акты расходования атомов водорода и лимитирующие стадии химического процесса превращения SO_2 (реакции 10, 11) всё больше замедляются, уменьшая вероятность образования атомов серы, которые оказывали ускоряющее влияние на процесс.

В результате с повышением температуры ускоряющее воздействие SO_2 на процесс окислительного превращения в обоих рассмотренных случаях — водорода и метана — уменьшается с повышением температуры. При температурах $700 \div 800$ °С диоксид серы не проявляет какого-либо ощутимого воздействия на рассмотренные окислительные процессы как водорода, так и метана. При дальнейшем повышении температуры в обоих случаях наблюдается отрицательное воздействие SO_2 (см. табл. 3 и 4).

ВЫВОДЫ

Подробный кинетический анализ влияния диоксида серы на процессы окислительного

превращения водорода и метана, выполненный численным методом в широком диапазоне температур, приводит к следующим выводам.

1. В области относительно низких температур окислительный процесс превращения водорода в кинетической основе представлен моделью сплошь разветвленной цепной реакции в режиме разреженного пламени, и диоксид серы в этом случае оказывает ускоряющее воздействие на динамику развития процесса.

В случае метана процесс в этих условиях описывается моделью цепной вырожденно-разветвленной реакции в режиме медленного горения, и SO_2 в этом случае также оказывает ускоряющее воздействие на динамику развития процесса.

2. С повышением температуры в обоих случаях усиливается замедляющее воздействие SO_2 на развитие окислительного превращения как водорода, так и метана. При температурах выше $800 \div 900$ °C превалирует замедляющее воздействие SO_2 на динамику этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fenimore C. P., Jones G. W. Sulfur gas of hydrogen-oxygen flames // *J. Phys. Chem.* — 1965. — V. 69, N 10. — P. 3593–3597.
2. Durie R. A., Smith M. Y., Johnson G. M. The effect of sulfur dioxide on hydrogen-atom recombination in the burnt gas of premixed fuel-rich propane-oxygen-nitrogen flames // *Combust. Flame.* — 1971. — V. 17, N 2. — P. 197–203.
3. Kallend A. S. Kinetics of the sulfur dioxide catalyzed recombination of radicals in hydrogen flames // *Combust. Flame.* — 1972. — V. 19, N 2. — P. 227–236.
4. Smith O. I., Wang Sh.-N., Tseregounis S., Westbrook Ch. K. The sulfur catalyzed recombination of atomic oxygen in a $\text{CO}/\text{O}_2/\text{Ar}$ // *Combust. Sci. Technol.* — 1983. — V. 30, N 1-6. — P. 241–271.
5. Rasmusen G. L., Glarborg P., Marshall P. Mechanisms of radical removal by SO // *Proc. Combust. Inst.* — 2007. — V. 31. — P. 339–347.
6. Gimenez-Lopez J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M. U. SO_2 effects on CO oxidation in a CO_2 atmosphere, characteristic of oxy-fuel conditions // *Combust. Flame.* — 2011. — V. 158. — P. 48–56.
7. Zhu T., Draher A., Flytzani-Stephanopoulos M. Direct reduction of SO_2 to elemental sulfur by methane over ceria-based catalysts // *Appl. Catal. B: Environmetal.* — 1999. — V. 21. — P. 103–120.
8. Paik S. Ch., Kim H., Chung J. Sh. The catalytic reduction of SO_2 to elemental sulfur with H_2 or CO // *Catal. Today.* — 1997. — V. 38, N 2. — P. 193–198.
9. 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. 4658–4664.
10. Han G. B., Park N.-K., Lee T. J. Effect of O_2 on SO_2 reduction with CO or H_2 over SnO_2 — ZrO_2 catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2009. — V. 48, N 23. — P. 10307–10313.
11. Ishiguro A., Lio X., Nakajima T., Wakatsuki Y. Efficient reduction of sulfur dioxide with hydrogen over TiO_2 -supported catalysts derived from ruthenium salts and ruthenium cluster complexes // *J. Catal.* — 2002. — V. 206, N 1. — P. 159–164.
12. Mantashyan A. A., Wang H., Avetisyan A. M., Makaryan E. M. Methane oxidation in presence of sulfur dioxide // *Chem. J. Armenia.* — 2006. — V. 59, N 4. — P. 9–21.
13. Манташян А. А. Сопряженные процессы химических превращений неорганических соединений — оксидов серы в цепных газофазных реакциях // *Хим. физика.* — 2007. — Т. 26, № 11. — С. 26–35.
14. Манташян А. А., Микаелян А. Ж. Окисление диоксида серы радикалами HO_2 в среде цепной реакции окисления водорода // *Хим. журн. Армении.* — 2006. — Т. 59, № 1. — С. 3–11.
15. 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.
16. Манташян А. А., Макарян Э. М., Эвилян М. А. Кинетический анализ механизма радикально-цепного процесса окисления метана на основе набора всех возможных элементарных реакций // *Хим. журн. Армении.* — 2018. — Т. 71, № 3. — С. 323–340.
17. Манташян А. А., Макарян Э. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М. Химическое превращение SO_2 в низкотемпературном разреженном пламени водородокислородных смесей. 1. Кинетический анализ процесса // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 6. — С. 26–34. — DOI: 10.15372/FGV20160603.
18. Манташян А. А., Макарян Э. М., Арутюнян А. А., Геворгян Г. М. Химическое превращение SO_2 в низкотемпературном разреженном пламени водородокислородных смесей. 2. Механизм образования элементарной серы // *Физика горения и взрыва.* — 2016. — Т. 52, № 6. — С. 35–43. — DOI: 10.15372/FGV20160604.
19. Манташян А. А., Саркисян Л. А. Кинетический анализ новых представлений о механизме окисления метана методом математического моделирования // *Хим. физика.* — 2000. — Т. 19, № 2. — С. 115–125.

20. **Манташян А. А., Неркарарян К. Г.** Кинетический анализ процесса окислительного превращения метана в метанол в неизотермических условиях в двухсекционном реакторе. Моделирование и эксперимент // Хим. журн. Армении. — 2015. — Т. 68, № 1. — С. 20–39.
21. **Манташян, А. А., Макарян, Э. М., Чарчян А. В.** Кинетический анализ окислительного превращения метана в режиме медленного горения. I. Ключевые стадии химического механизма // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, N 5. — С. 3–16. — DOI: 10.15372/FGV20190501.
22. **Lutz A. E., Kee R. J., Miller J. A.** SENKIN: A FORTRAN program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis. — Sandia National Laboratory Rep. SAND-87-8248. — Available at: <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>.
23. **Манташян А. А., Макарян Э. М., Аракелян Л. С.** Исследование цепной реакции окисления водорода диоксидом серы // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 2. — С. 3–10. — DOI: 10.15372/FGV20190201.
24. **Semenov N.** On the constants of the reactions $H + O_2 = OH + O$ and $H_2 + O_2 = 2OH$ // Acta Physicochim. U. R. S. S. — 1945. — V. 20. — P. 291.
25. **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.
26. **Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J. A., Murrells T., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W., Warnatz J.** Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1994. — V. 23. — P. 847–1033.
27. **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 modelling // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1992. — V. 21. — P. 411–429.
28. **Pirraglia A. N., Michael J.-V., Sutherland J. W., Klemm R. B.** A flash photolysis-shock tube kinetic study of the H atom reaction with O_2 : $H + O_2 = OH + O$ and $H + O_2 + Ar \rightarrow HO_2 + Ar$ // J. Phys. Chem. — 1989. — V. 93. — P. 282–291.
29. **Warnatz J.** Rate coefficients in the C/H/O system // Combustion Chemistry / W. C. Gardiner, Jr (Ed.). — NY: Springer-Verlag, 1984. — P. 197–360.
30. **Blitz M. A., Hughes K. J., Pilling M. J., Robertson S. H.** Combined experimental and master equation investigation of the multiwell reaction $H + SO_2$ // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 2996–3009.
31. **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.
32. **Goumri A., Rocha J.-D. R., Laakso D., Smith C. E., Marshall P.** Characterization of reaction pathways on the potential energy surfaces for $H + SO_2$ and $HS + O_2$ // J. Phys. Chem. A. — 1999. — V. 103. — P. 11328–11335.
33. **Schofield K.** Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1973. — V. 2. — P. 25–84.
34. **Lu C. W., Wu Y. J., Lee Y. P., Zhu R. S., Lin M. C.** Experiments and calculations on rate coefficients for pyrolysis of SO_2 and the reaction O plus SO at high temperatures // J. Phys. Chem. A. — 2003. — V. 107. — P. 11020–11029.
35. **Singleton D. L., Cvetanović R. J.** Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen $O(^3P)$ with sulfur containing compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1988. — V. 17, N 4. — P. 1377–1437.
36. **Lu C. W., Wu Y. J., Lee Y. P., Zhu R. S., Lin M. C.** Experimental and theoretical investigations of rate coefficients of the reaction $S(^3P) + O_2$ in the temperature range 298–878 K // J. Chem. Phys. — 2004. — V. 121. — P. 8271–8278.
37. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., Troe J.** Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I — Gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species // Atmos. Chem. Phys. — 2004. — V. 4. — P. 1461–1738.
38. **Murakami Y., Onishi S., Kobayashi T., Fujii N., Isshiki N., Tsuchiya K., Tezaki A., Matsui H.** High temperature reaction of $S + SO_2 \rightarrow SO + SO$: Implication of S_2O_2 intermediate complex formation // J. Phys. Chem. A. — 2003. — V. 107. — P. 10996–11000.
39. **Du S. Y., Francisco J. S., Shepler B. C., Peterson K. A.** Determination of the rate constant for sulfur recombination by quasiclassical trajectory calculations // J. Chem. Phys. — 2008. — V. 128, N 20.
40. **Yilmaz A., Hindiyarti L., Jensen A. D., Glarborg P., Marshall P.** Thermal dissociation of SO_3 at 1000–1400 K // J. Phys. Chem. A. — 2006. — V. 110. — P. 6654–6659.
41. **Naidoo J., Goumri A., Marsha P.** A kinetic study of the reaction of atomic oxygen with SO_2 // Proc. Combust. Inst. — 2005. — V. 30. — P. 1219–1225.
42. **Payne W. A., Stief L. J., Davis D. D.** A kinetic study of the reaction of HO_2 with SO_2 and NO // J. Am. Chem. Soc. — 1973. — V. 95. — P. 7614–7619.
43. **Chung K., Calvert J. G., Bottenheim J. W.** The photochemistry of sulfur dioxide excited wi-

- thin its first allowed band (3130 Å) and the «forbidden» band (3700–4000 Å) // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1975. — V. 7. — P. 161–182.
44. **Srinivasan N. K., Su M. C., Sutherland J. W., Michael J. V.** Reflected shock tube studies of high-temperature rate constants for $\text{CH}_3 + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{CO} + \text{O}_2$, and $\text{OH} + \text{O}_2$ // *J. Phys. Chem. A.* — 2005. — V. 109, N 35. — P. 7902–7914.
 45. **Yu C. L., Wang C., Frenklach M.** Chemical kinetics of methyl oxidation by molecular oxygen // *J. Phys. Chem.* — 1995. — V. 99, N 39. — P. 14377–14387.
 46. **Kaiser E. W.** Pressure dependence of the rate constants for the reactions $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ and $\text{CH}_3 + \text{NO}$ from 3 to 10^4 Torr // *J. Phys. Chem.* — 1993. — V. 97. — P. 11681–11688.
 47. **Tsang W., Hampson R. F.** Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds // *J. Phys. Chem. Ref.* — 1986. — V. 15. — P. 1087–1279.
 48. **Klippenstein S. J., Harding L. B. A.** Direct transition state theory based study of methyl radical recombination kinetics // *J. Phys. Chem. A.* — 1999. — V. 103, N 47. — P. 9388–9398.
 49. **Shannon T. W., Harrison A. G.** The reaction of methyl radicals with methyl alcohol // *Can. J. Chem.* — 1963. — V. 41. — P. 2455–2461.
 50. **Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Jr., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J.** Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry / IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version. December. — 2001. — P. 1–56.
 51. **Tsang W.** Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol // *J. Phys. Chem. Ref.* — 1987. — V. 16. — P. 471–508.
 52. **Villano S. M., Huynh L. K., Carstensen H. H., Dean A. M.** High-pressure rate rules for alkyl + O_2 reactions. 1. The dissociation, concerted elimination, and isomerization channels of the alkyl peroxy radical // *J. Phys. Chem. A.* — 2011. — V. 115. — P. 13425–13442.
 53. **Hippler H., Striebel F., Viskolcz B.** A detailed experimental and theoretical study on the decomposition of methoxy radicals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2001. — V. 3. — P. 2450–2458.
 54. **Orlando J. J., Tyndall G. S., Wallington T. J.** The atmospheric chemistry of alkoxy radicals // *Chem. Rev.* — 2003. — V. 103, N 12. — P. 4657–4690.
 55. **Thiebaud J., Fittschen C.** Near infrared cw-CRDS coupled to laser photolysis: Spectroscopy and kinetics of the HO_2 radical // *Appl. Phys. B.* — 2006. — V. 85. — P. 383–389.
 56. **Sutherland J. W., Su M.-C., Michael J. V.** Rate constants for $\text{H} + \text{CH}_4$, $\text{CH}_3 + \text{H}_2$, and CH_4 dissociation at high temperature // *Int. J. Chem. Kinet.* — 2001. — V. 33. — P. 669–684.
 57. **Oehlers C., Wagner H. G., Ziemer H., Temps F., Dobe S.** An investigation of the D/H addition-elimination and H atom abstraction channels in the reaction $\text{D} + \text{H}_2\text{CO}$ in the temperature range $296 \leq T \leq 780$ K // *J. Phys. Chem. A.* — 2000. — V. 104. — P. 10500–10510.
 58. **Hong Z., Davidson D. F., Barbour E. A., Hanson R. K.** A new shock tube study of the $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ reaction rate using tunable diode laser absorption of H_2O near 2.5 nm // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33. — P. 309–316.
 59. **Cribb P. H., Dove J. E., Yamazaki S.** A kinetic study of the pyrolysis of methanol using shock tube and computer simulation techniques // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 88. — P. 169–185.
 60. **Srinivasan N. K., Su M. C., Sutherland J. W., Michael J. V.** Reflected shock tube studies of high-temperature rate constants for $\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$ // *J. Phys. Chem. A.* — 2005. — V. 109. — P. 1857–1863.
 61. **DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J.** Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12 // *JPL. Publ.* 97-4. — 1997. — P. 1–266.
 62. **Hong Z. K., Vasu S. S., Davidson D. F., Hanson R. K.** Experimental study of the rate of $\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ at high temperatures using the reverse reaction // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114. — P. 5520–5525.
 63. **Chen W. C., Marcus R. A.** On the theory of the reaction rate of vibrationally excited CO molecules with OH radicals // *J. Chem. Phys.* — 2006. — V. 124. — 024301. — <https://doi.org/10.1063/1.2148956>.
 64. **Humpfer R., Oser H., Grotheer H.-H.** Formation of $\text{HCOH} + \text{H}_2$ through the reaction $\text{CH}_3 + \text{OH}$. Experimental evidence for a hitherto undetected product channel // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1995. — V. 27, N 6. — P. 577–595.
 65. **Temps F., Wagner H. G.** Rate constants for the reactions of OH-radicals with CH_2O and HCO // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* — 1984. — V. 88. — P. 415–418.
 66. **Miyoshi A., Tsuchiya K., Yamauchi N., Matsui H.** Reactions of atomic oxygen (^3P) with selected alkanes // *Phys. Chem.* — 1994. — V. 98. — P. 11452–11458.
 67. **Failes R. L., Singleton D. L., Paraskevopoulos G., Irwin R. S.** Rate constants for the reaction of ground-state oxygen atoms with methanol from 297 to 544 K // *Int. J. Chem. Kinet.* — 1982. — V. 14. — P. 371–379.
 68. **Sutherland J. W., Michael J. V., Pirraglia A. N., Nesbitt F. L., Klemm R. B.** Rate constant for the reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with H_2 by the

- flash photolysis-shock tube and flash photolysis-resonance fluorescence techniques, $504\text{ K} \leq T \leq 2495\text{ K}$ // Symp. (Int.) Combust. Proc. — 1988. — V. 21, N 1. — P. 929–941.
69. **Hong Z. K., Cook R. D., Davidson D. F., Hanson R. K.** A shock tube study of $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$ using laser absorption of H_2O and OH // J. Phys. Chem. A. — 2010. — V. 114. — P. 5718–5727.
70. **Troe J.** Theory of multichannel thermal unimolecular reactions. 2. Application to the thermal dissociation of formaldehyde // J. Phys. Chem. A. — 2005. — V. 109. — P. 8320–8328.
71. **Friedrichs G., Herbon J. T., Davidson D. F., Hanson R. K.** Quantitative detection of HCO behind shock waves. The thermal decomposition of HCO // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2002. — V. 4. — P. 5778–5788.

Поступила в редакцию 10.03.2020.

После доработки 26.05.2020.

Принята к публикации 15.06.2020.
