

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+547.211+546.21

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ  
ОКИСЛЕНИЕ И РАСПАД МЕТАНА

А. А. МАНТАШЯН и Д. М. АДИЛХАНЫАН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VI 1981

Изучено влияние поверхности на радиационно-химическое окисление и разложение метана под воздействием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при комнатной температуре. Установлено, что в заполненных силикагелем реакторах резко возрастают превращение метана и образование продуктов реакции. Наблюдаемый эффект объяснен поглощением энергии поверхностью насадки с последующей передачей молекулам реагентов.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Изучение окисления метана, инициированного  $\gamma$ -излучением, представляется важным с точки зрения как познания механизма радиационно-химического окисления углеводородов, так и поиска путей эффективного превращения природного газа в ценные соединения. Как известно, для газофазных радиационно-химических процессов характерны весьма низкие коэффициенты поглощения энергии, чем и обуславливаются относительно низкие радиационные выходы в этих процессах.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования, в котором с целью повышения эффективности поглощения энергии реагирующей системой окисление метана изучалось в сосудах-ампулах, заполненных стеклянной насадкой или силикагелем. При этом предполагалось, что энергия должна эффективно поглощаться твердым телом и передаваться молекулам газа посредством возникающих на поверхности активных центров—дефектов и возбужденных состояний.

Методика эксперимента

Реагирующая смесь  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  в соотношении 1:1 и давлении 90,6 кПа облучалась в ампулах из молбденового стекла с объемом 40—45 см<sup>3</sup> с помощью  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы  $0,5 \cdot 10^{13}$  эВ/см<sup>3</sup>. с. Образцы облучались при комнатной температуре, в статических условиях в ампулах трех видов: без насадки, заполненных стеклянной насадкой и заполненных силикагелем. Ампулы облучались при различных временах. Проводились также опыты по распаду метана в аналогичных условиях.

Определение мощности дозы в месте облучения проводили с использованием этиленовой дозиметрии ( $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2$ ,  $G_{(\text{H}_2)} = 1,3$  молек/100 эВ [1]). При вычислении радиационных выходов ( $G$ ) принималось, что относительные тормозные способности  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  равны соответственно  $\epsilon_1 = 0,7$ ,  $\epsilon_2 = 1,11$ . При вычислении  $G$ , исходили из дозы, поглощенной смесью  $\text{CH}_4\text{—O}_2$ .

В качестве насадки были использованы силикагель марки КСК-2 и молибденовое стекло. Силикагель предварительно прокаливался на воздухе 5 ч при 773К для удаления органических загрязнений. Затем ампула с силикагелем подвергалась вакуумной тренировке при 773К и давлении 1,33 Па 5—6 ч. В ампулу с насадкой после вакуумной обработки впускали исследуемую смесь определенного количества (табл. 1). Ампулы без насадки и с насадкой из молибденового стекла специальной обработке не подвергались. После заполнения ампулы запаивались, подвергались  $\gamma$ -облучению при различных временах экспозиции, отплавлялись. Продукты реакции отбирались на анализ.

При работе с ампулами, содержащими силикагелевую насадку, с целью удаления с поверхности десорбированных молекул продуктов реакции и исходных веществ их нагревали до 393 К или 543 К (в разных опытах). Газовая смесь вымораживалась в другую эвакуированную ампулу, погруженную в жидкий азот. При этом основная масса перемораживалась сразу же, и далее происходила относительно медленная десорбция оставшихся на поверхности газов. Образцы в этом режиме выдерживались 4—4,5 ч. Опыты показали, что наиболее полная десорбция достигается при нагревании ампул до 543 К, поэтому приводятся данные, полученные при этой температуре.

В качестве основных продуктов радиолиза бинарной смеси  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  в ампулах без насадки и со стеклянной насадкой были идентифицированы  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OON}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Образование  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  не было обнаружено.

При радиолизе смеси  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  в ампулах с силикагелем наблюдалось образование  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . В этом случае не образуются  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{OON}$ . Такие продукты, как  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , образуются лишь в следах.

Анализ  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  и  $\text{CH}_4$  осуществляли хроматографически. В качестве адсорбента использовали полисорб-1 и молекулярные сита 5 А. Перекиси определялись йодометрически, формальдегид- фотокалориметрически.

Определение величин радиационно-химических выходов  $G_i$  производилось по начальным участкам кинетических кривых накопления продуктов. Средняя ошибка в определении  $G_i$  не превышала  $\pm 10\%$ .

## Результаты и их обсуждение

### Гомогенный радиолиз $\text{CH}_4$ и смеси $\text{CH}_4\text{—O}_2$

Полученные экспериментальные данные показывают, что при облучении метан-кислородных смесей наряду с водородом, этаном и этиленом образуется ряд кислородсодержащих продуктов. Присутствие кислорода приводит к увеличению выхода этилена, возрастающего также в случае заполнения ампулы силикагелевой насадкой.

Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2.

В табл. 1 приведен состав продуктов реакции при облучении  $\text{CH}_4$  и смеси  $\text{CH}_4\text{—O}_2$ .

Таблица 1

Зависимости концентраций продуктов реакции и расхода  $\text{CH}_4$  от времени облучения, полученные при гомогенном и гетерогенном радиолизе  $\text{CH}_4$  и смеси  $\text{CH}_4-\text{O}_2$

Реакция	Заполнение реактора	$t_{\text{обл.}}$ , ч	$C$ , моль/см <sup>3</sup>										$\text{CH}_4$ исходный	% превращенного $\text{CH}_4$
			$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
$\text{CH}_4-\text{O}_2$	незаполненный	70	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-10}$	$0,9 \cdot 10^{-9}$	—	—	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$0,43 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	~0,7
	стеклянная насадка	70	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$4,74 \cdot 10^{-8}$	—	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	—	$0,43 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-5}$	~0,5
	силикагелевая насадка	16	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$		$1,2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$					$1 \cdot 10^{-5}$	65
		35	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$		$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$					$1 \cdot 10^{-5}$	87
		70	$7 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$		$1,7 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$				$1 \cdot 10^{-5}$	98	
$\text{CH}_4$	незаполненный	70	$8 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$								$4 \cdot 10^{-5}$	~0,4
	стеклянная насадка	70	$8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$								$4 \cdot 10^{-5}$	~0,4
	силикагелевая насадка	16	$0,35 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$								$2 \cdot 10^{-5}$	17
		35	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$								$2 \cdot 10^{-5}$	26
		70	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$							$2 \cdot 10^{-5}$	29	

Значения радиационно-химических выходов продуктов, полученные при гомогенном и гетерогенном радиолизе  $\text{CH}_4$  и смеси  $\text{CH}_4-\text{O}_2$

Реакция	Заполнение реактора	G, молек/100 эв										
		$\text{H}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{CO}_2$	CO	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$
$\text{CH}_4-\text{O}_2$	незаполненный	2,6	0,2	0,03	—	—	—	1,9	4,8	0,78	0,26	0,05
	стеклянная насадка	2,5	0,12	0,64	—	—	2,8	0,72	—	0,72	0,26	0,06
	силикагелевая насадка	43	21	0,32	—	—	320	535	—	—	—	—
$\text{CH}_4$	незаполненный	6	1,7	0,015	0,002	—	—	—	—	—	—	—
	стеклянная насадка	6	1,6	0,015	0,002	—	—	—	—	—	—	—
	силикагелевая насадка	116	97	5,6	—	—	—	—	—	—	—	—

Кинетика накопления всех продуктов гомогенного радиолиза и окисления метана линейна во всем исследуемом диапазоне времен экспозиции. В качестве примера на рис. 1 приводится кинетика накопления  $\text{CH}_3\text{OOH}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ , полученная при облучении смеси  $\text{CH}_4-\text{O}_2$ . Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными [2, 3].

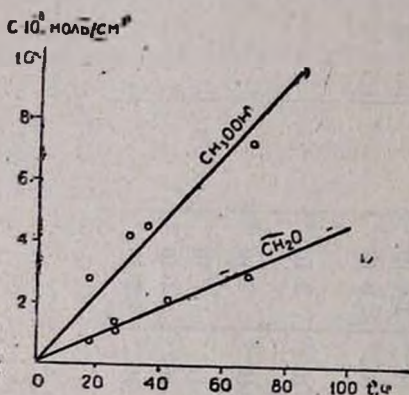


Рис. 1. Кинетические кривые накопления  $\text{CH}_3\text{OOH}$  и  $\text{CH}_2\text{O}$ , полученные при гомогенном радиолизе  $\text{CH}_4-\text{O}_2$ .

Невысокие радиационно-химические выходы продуктов гомогенного окисления метана указывает на малую эффективность поглощения энергии и практическое отсутствие цепных реакций в этих условиях (табл. 2).

Радиационное окисление газобразного метана приводит к продуктам, наблюдаемым при фотохимическом окислении [4]. Полученные результаты можно объяснить, предполагая, что первично образуются метильные радикалы, которые, взаимодействуя с  $\text{O}_2$ , приводят к перекисным радикалам.



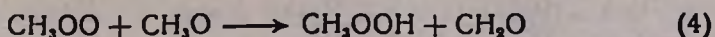
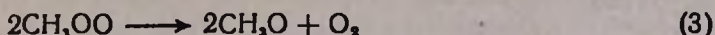
В условиях радиолиза метана рекомбинация метильных радикалов может приводить к образованию этана по реакции:



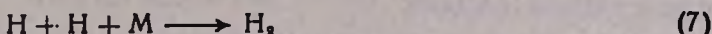
Как показывают опыты, в присутствии кислорода значительно уменьшается выход этана (табл. 1). В настоящей работе выход

$G_{(C_2H_4)} = 0,2$ , в отсутствие кислорода — 1,7 молек/100 эВ. Это указывает на несущественную роль реакции (2) при окислении.

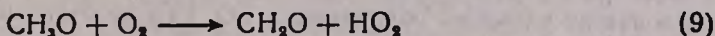
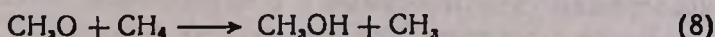
Образование формальдегида и гидроперекиси метила может происходить в результате следующих реакций:



а образование молекулярного водорода в результате реакций:

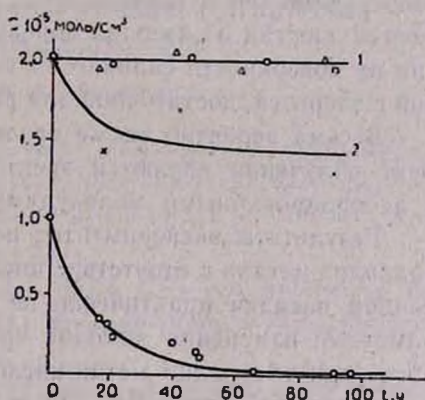


Другие возможные реакции:



могут ускоряться с повышением температуры и давления реагирующей смеси.

Рис. 2. Кинетические кривые расходования метана: 1 — гомогенный радиолиз смеси  $CH_4-O_2$  ( $\odot$ ), радиолиз смеси  $CH_4-O_2$  в реакторе со стеклянной насадкой ( $\Delta$ ); 2 — радиолиз  $CH_4$  в реакторе с силикагелевой насадкой; 3 — радиолиз смеси  $CH_4-O_2$  в реакторе с силикагелевой насадкой.



Надо отметить, что превращение  $CH_4$  в наших условиях (рис. 2) во всем исследованном диапазоне времен облучения незначительно и находится в пределах точности измерения концентраций метана с учетом возможных ошибок опыта.

#### Радиолиз $CH_4$ и смеси $CH_4-O_2$ в присутствии стеклянной и силикагелевой насадок

Данные по выходу продуктов (табл. 1, 2) и превращению метана (рис. 2) в заполненных насадкой ампулах свидетельствуют о существенном влиянии поверхности на радиационно-химическое превращение  $CH_4$  и  $CH_4+O_2$ .

Значения концентраций продуктов (табл. 1) приведены на основе кинетических данных по их накоплению. Из сопоставления данных, при-

веденных в табл. 1, 2 и на рис. 2, видно, что гомогенный радиолиз  $\text{CH}_4$  и смеси  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  приводит к незначительному образованию продуктов, в то время как в присутствии силикагеля наблюдается глубокое превращение метана и существенно возрастают выходы всех продуктов. Так, например:

$$\frac{G'_{(\text{H}_2)}}{G^0_{(\text{H}_2)}} \approx 17; \quad \frac{G'_{(\text{C}_2\text{H}_4)}}{G^0_{(\text{C}_2\text{H}_4)}} \approx 100; \quad \frac{G'_{(\text{C}_2\text{H}_6)}}{G^0_{(\text{C}_2\text{H}_6)}} \approx 10;$$

$$G_{(\text{CO})} = 535; \quad G_{(\text{CO}_2)} = 320 \text{ молек/100 эВ.}$$

где  $G'_i$  — радиационный выход продукта при радиолизе смеси  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  в присутствии насадки;  $G^0_i$  — в отсутствие насадки.

Интенсификация процесса превращения метана и возрастание выхода продуктов окисления при использовании силикагелевой насадки представляются интересными и с практической точки зрения.

Следует отметить, что в продуктах гомогенного окисления метана в наших условиях образования  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  не было обнаружено. Образование этих продуктов с высокими выходами наблюдается только при радиационном окислении метана в ампулах с силикагелевой насадкой.

Очевидно, высокие выходы продуктов и большие превращения метана не могут быть обеспечены только за счет энергии, поглощенной непосредственно в газовой фазе, а, видимо, являются результатом передачи энергии от твердой поверхности к молекулам газа. При облучении на поверхности силикагеля могут появляться возбужденные состояния с энергией, достаточной для разложения молекул  $\text{CH}_4$ .

Весьма вероятно также предположение, что ответственными за эффект облучения являются электроны или дырки, легко реагирующие с адсорбированными молекулами.

Результаты экспериментов по влиянию стеклянной поверхности на радиолиз метана в отсутствие кислорода показали, что присутствие стеклянной насадки практически не оказывает влияния на  $G_i$  продуктов. Заметные изменения выходов продуктов вызывает стеклянная поверхность при облучении метан-кислородной смеси. В этом случае так же, как и при радиолизе  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  в ампулах с силикагелем, наблюдаются существенные изменения в выходах таких продуктов, как  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{CO}_2$ . В обоих случаях возрастает выход этилена:

$$\frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{стекло})}{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^0} \approx 20; \quad \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{силик})}{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^0} \approx 650 (t_{\text{обл}} = 70 \text{ ч});$$

$$\frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}(\text{силик})}{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^0} \approx 10 (t_{\text{обл}} = 16 \text{ ч}).$$

Образования гидроперекиси метила в обоих случаях не было обнаружено. Вместе с тем при заполнении ампул стеклянной или силикагелевой насадкой наблюдается образование  $\text{CO}_2$ , причем выход его во втором случае значительно выше.

$G_{(CO_2)}_{\text{сн.лик}} = 62 \text{ молек/100 эВ}$ ;  $G_{(CO_2)}_{\text{стекл}} = 2,8 \text{ молек/100 эВ}$ .

При этом изменяются также выходы этана и формальдегида. При радиолизе смеси  $CH_4-O_2$  в ампулах с силикагелевой насадкой при больших временах облучения ( $t_{\text{обл}} > 20 \text{ ч}$ ) наблюдается уменьшение выхода этана.

Контрольными экспериментами показано, что в наших условиях не происходит разложения этана на термических дефектах силикагеля. Это разложение происходит только при наличии кислорода, вероятно, на устойчивых дефектах радиационного происхождения, создаваемых на поверхности под действием  $\gamma$ -облучения. Так, при радиолизе  $CH_4$  в ампулах с силикагелевой насадкой на кинетической кривой накопления этана не наблюдается падения его выхода.

Данные табл. 1 и 2 указывают на то, что присутствие стеклянной насадки при радиолизе  $CH_4-O_2$  не приводит к изменению выходов продуктов  $H_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3CHO$ . Вместе с тем изменение выходов продуктов  $C_2H_4$ ,  $CH_2O$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_3OOH$  и появление  $CO_2$  обусловлены влиянием поверхности.

В настоящей работе проведены также эксперименты по предварительному облучению насадки без реагирующей смеси. В этом случае  $\gamma$ -облучение, видимо, не приводит к образованию устойчивых дефектов на поверхности силикагеля, т. к. при напуске в ампулу реагирующей смеси химических превращений не наблюдается.

## ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵԹԱՆԻ ՌԱԴԻՍՏԻՈՆ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԵՎ ՔԱՏՔԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇԻԱՆ Ե Զ. Մ. ԱԴԻԿԽԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է ապակու և սիլիկազելի մակերեսների ազդեցությունը մեթանի ռադիացիոն-քիմիական օքսիդացման վրա: Նմուշների ճառագայթումը կատարվել է սենյակային շերմաստիճանում, ստատիկ պայմաններում, մըթ-նոլորտային ճնշման տակ ( $P_{CH_4} : P_{O_2} = 1 : 1$ ):

Սիլիկազելի լցվածքի ներկայությամբ  $CH_4$  և  $CH_4-O_2$  խառնուրդի ռադիոլիզի ժամանակ դիտվել են մեթանի մեծ փոխարկումներ և ռեակցիայի բոլոր արգասիքների հլքերի զգալի աճ:

Ապակու լցվածքի ներկայությունը  $CH_4$  ռադիոլիզի ժամանակ նկատելի ազդեցություն չի ունենում արգասիքների հլքերի վրա: Այն դիտվում է  $CH_4-O_2$  խառնուրդի ճառագայթման ժամանակ:

## THE INFLUENCE OF THE SURFACE UPON THE RADIATIONAL CHEMICAL OXIDATION AND DECOMPOSITION OF METHANE

A. A. MANTASHIAN and J. M. ADILKHANDIAN

The influence of glass and silica gel surfaces upon the process of radiational chemical oxidation and decomposition of methane has been investigated.

The irradiation has been carried out at room temperature in static conditions and at atmospheric pressure ( $P_{CH_4} : P_{O_2} = 1 : 1$ ).

High conversions of methane and a considerable increase in the yields of all products during the radiolysis of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  mixtures in the presence of silica gel fillings have been observed.

The presence of glass fillings had no considerable influence upon the yields of products during the radiolysis of methane. This was observed only during the irradiation of  $\text{CH}_4\text{—O}_2$  mixtures.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. К. Аглинца, Дозиметрия ионизирующих излучений, Гостехиздат, М., 1957.
2. F. Yang, P. J. Manno, J. Am. Chem. Soc., 81, 3507 (1959).
3. J. A. Near, R. W. Hummel, AERE, R4871 (1964).
4. А. А. Манташян, М. А. Бейбутиян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 202, 120 (1972).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 5, 286—291 (1983 г.)*

УДК 553.62+001.5

### ПЕРЕРАБОТКА КВАРЦИТОВ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КВАРЦИТОВ УРЦСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ Арм.ССР

Э. Б. ОГАНЕСЯН, С. С. КАРАХАНИЯН, А. А. ВАРУЖАНИЯН,  
Ж. В. ГАБРИЕЛЯН и Ш. А. КАНКАНИЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VI 1980

Изучены макро- и микроструктуры кварцитов Урцского месторождения Арм.ССР. Показано, что основная часть примесей в кварцитах (4—2%) находится в виде включений в цементирующей связке между кристаллами кварца и агрегированными образованиями.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 10.

В последние годы в связи с истощением запасов природного кварца особое внимание уделяется вопросам изыскания новых сырьевых источников для получения чистой синтетической двуокиси кремния из природных высококремнеземистых материалов. Интерес к подобной синтетической двуокиси кремния с каждым годом растет, и материалы на ее основе приобретают все большее значение для ряда отраслей народного хозяйства.

Комплексная переработка алюмосиликатных пород, отходов горно-рудной промышленности, очистка диатомитов и других высококремнеземистых силикатных материалов дают возможность получать достаточно чистую двуокись кремния [1—4]. Кроме того, такие высококремнеземистые материалы, как впервые было показано в [5] на примере кварцитов Джермукского месторождения, могут быть с успехом использованы в качестве сырья для варки бутылочного стекла.

Для определения наиболее оптимальных условий переработки кварцитов Урцского месторождения, содержание  $\text{SiO}_2$  в которых дости-