

ОБНАРУЖЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РАДИКАЛОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА И МЕТАНА В КОНТАКТЕ С МОЛИБДЕНИТОМ

А. Ж. КОСОЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1985

Методом ЭПР изучался процесс превращения молибденита в условиях протекания цепных газофазных реакций окисления метана и водорода. Исследование проводилось при атмосферном давлении в струевых условиях при температурах 863, 1078К и разных временах контакта. Соотношение исходных веществ 15:1. Показано, что развитие процесса происходит с участием серосодержащих радикалов.

Рис. 2, библиографических ссылок 8.

Как было показано в [1—3], цепные реакции окисления водорода и углеводородов, в ходе которых возникают высокие концентрации атомов и радикалов, активно воздействуют на неорганические соединения, вызывая их превращения. В частности, при контактировании с халькопиритом наблюдается образование сероводорода и других серосодержащих продуктов.

Исходя из того, что атомы и радикалы, образующиеся в цепной газофазной реакции, обладая высокой реакционной способностью, могут, взаимодействуя с сульфидом, приводить к образованию новых радикалов, выходящих в газовую фазу и продолжающих в ней развитие цепей, в данной работе методом ЭПР изучался процесс превращения сульфида молибдена под воздействием цепных реакций окисления водорода и метана.

Опыты проводились на струевой установке, реактором служила кварцевая цилиндрическая трубка размерами $d=18$ мм, $V=46$ см³, в которую помещалась кварцевая лодочка с порошкообразным сульфидом молибдена массой в 1 г. Из газовой фазы отбиралась проба для анализа газообразных продуктов на хроматографе. Отбор производился через капиллярную трубку, вставленную в реактор, непосредственно над сульфидом молибдена. Температура в реакторе контролировалась и регулировалась с помощью термодатчиков и системы терморегулирования. Обогрев реактора осуществлялся с помощью электропечи. Для обнаружения активных центров применялся метод вымораживания радикалов [4].

Для осуществления цепного процесса и сопряженного превращения сульфида молибдена газовая смесь, состоящая из водорода и кислорода или метана и кислорода в соотношении 15:1, подавалась в нагретый реактор при атмосферном давлении после предварительного смешивания. Эксперимент проводился при разных температурах.

В каждой серии опытов скорость газового потока поддерживалась постоянной, что обеспечивало определенную степень превращения и, сле-

довательно, определенные концентрации свободных радикалов и атомов, генерируемых газовой цепной реакцией.

Экспериментальные данные, полученные для смеси $15\text{H}_2:\text{O}_2$ ($\tau=40$ с) при $T=863\text{K}$, представлены на рис. 1, из которого видно, что через одну минуту после начала процесса концентрация H_2S достигает своего максимального значения в газовой фазе. Максимум выхода H_2S и дальнейшее уменьшение концентрации его, очевидно, связаны с уменьшением содержания серы в исходном образце в результате превращения сульфида молибдена по ходу процесса. В этих условиях производился отбор газов на вымораживание с целью обнаружения радикалов. Спектр ЭПР вымороженных из зоны реакции радикалов представлен на рис. 2а.

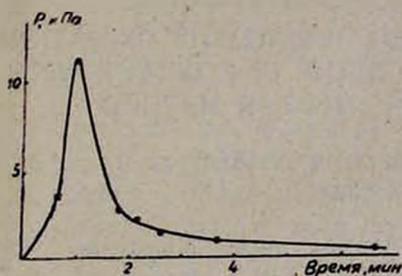


Рис. 1. Кинетика выделения H_2S при $\tau=40$ с, $\text{H}_2:\text{O}_2=15:1$, $m=1$ г.

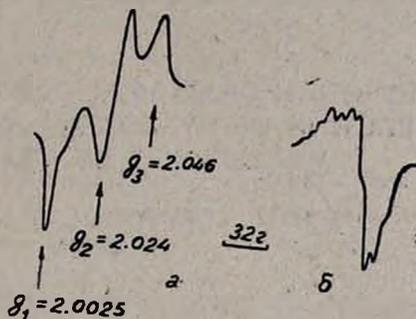


Рис. 2. Спектр вымороженных радикалов, полученных: а — при взаимодействии цепной реакции окисления водорода ($T=863\text{K}$, $\tau=40$ с, $\text{H}_2:\text{O}_2=15:1$) и метана ($T=1078\text{K}$, $\tau=30$ с, $\text{CH}_4:\text{O}_2=15:1$) с молибденитом; б — при окислении метана, $\text{CH}_4:\text{O}_2=15:1$, $T=1078\text{K}$, $\tau=30$ с.

Процесс превращения молибденита под воздействием реакции окисления метана кислородом изучался при 1078K , когда время контакта газовой фазы составляло $\tau=30$ с.

Предварительно в тех же условиях изучалась реакция окисления метана без сульфида молибдена в реакторе. В этих условиях регистрируются перекисные радикалы типа RO_2 , аналогичные полученным в работе [5] (рис. 2б). В опытах, когда в реактор помещалась лодочка с сульфидом, с увеличением продолжительности опыта по ходу развития процесса наблюдается изменение спектра ЭПР. Зарегистрированные при этом спектры ЭПР парамагнитных частиц, представленные на рис. 2а, по ширине и структуре похожи на спектры ЭПР серосодержащих радикалов, зафиксированных в работах [6, 7]. Они совпадают со спектрами ЭПР радикалов, вымороженных из зоны газовой фазы реакций окисления водорода и метана, в среде которых подвергался превращению халькопирит [8].

Таким образом, при воздействии цепными реакциями окисления водорода и метана на сульфид молибдена (MoS_2) происходит превращение сульфида с образованием сероводорода и серосодержащих радикалов.

ՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ՋՐԱՄԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏԻ
ՓՈՒԽԱՋՐԻՅՑՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԵՎԱՆՔՈՎ ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ
ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Հ. Ժ. ԿՈՍՈՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Օ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ Ե Ս. Ա. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով ուսումնասիրվել է մեթանի և ջրածնի օքսիդացման շղթայա-
կան գազաֆազ ռեակցիաների պայմաններում մոլիբդենիտի փոխարկման պրո-
ցեսը:

Հետազոտությունը կատարվել է մթնոլորտային ճնշման տակ հոսքային
պայմաններում, 863, 1073K ջերմաստիճաններում և տարբեր կոնտակտի տևո-
ղությունների տակ: Ելանյութերի հարաբերությունը եղել է 15 : 1.

Ցույց է տրվել, որ պրոցեսի զարգացումը տեղի է ունենում միևնույն ակտիվ
կենտրոնների՝ ծծումբ պարունակող ռադիկալների օգնությամբ:

DETECTION OF RADICALS PRODUCED DURING THE OXIDATION
REACTION OF HYDROGEN AND METHANE IN CONTACT WITH
MOLYBDENITE BY MEANS OF THE EPR METHOD

H. Zh. KOSOYAN, L. A. KHACHATRIAN, O. M. NIAZIAN
and A. A. MANTASHIAN

The conversion process of molybdenites under gas-phase chain
reaction conditions of the oxidation of methane and hydrogen has been
studied by the EPR method.

The investigation has been carried out at atmospheric pressure, at
various contact times, under flow conditions and at temperatures $T=863\text{K}$
and 1078K . The ratio of the starting materials was 15 : 1.

It has been shown that the development of the process occurs by
means of the same active centres sulfur containing radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, с. 37, № 2, с. 73.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, с. 37, № 2, с. 73.
4. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газофаз-
ных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975.
5. Манташян А. А., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М. — ЖФХ, 1977, т. 41, с. 341.
6. Rodford H. E., Rice F. O. — J. Chem. Phys., 1960, vol. 33, p. 774.
7. Hodgson W. G., Bückler S. A., Peters G. — J. Amer. Soc., 1963, vol. 85, p. 543.
8. Багдасарян В. Р., Хачатрян Л. А., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Кнв. и кат. 1986,
т. 27, № 1, с. 16.