

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №1, 2010 Химический журнал Армении

УДК 541.124

РЕАКЦИЯ МЕТИЛПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ С МЕТАНОМ
НА ПОВЕРХНОСТИ TiO_2

Х. А. ДЖАЛАЛИ, Л. А. МАНУЧАРОВА*, С. В. ЦАРУКЯН и А. М. АРУСТАМЯН

Институт химической физики НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
e-mail: loriettam@yandex.ru

Поступило 2 XII 2009

Исследованы особенности реакции метана с пероксидными радикалами на твердой поверхности TiO_2 , входящего в состав атмосферных аэрозолей, в зависимости от состава газовой смеси при комнатной температуре и низких давлениях. В зависимости от количества метана изменение относительного количества пероксидных радикалов, фиксированных методом ЭПР, имеет необычный и сложный характер. При определенных условиях эксперимента наблюдался прирост количества радикалов относительно их исходного количества, который отнесен к дополнительному расходу метана, инициированному исследуемой реакцией.

Рис. 3, библиографических ссылок 13.

В настоящее время возможность взаимодействия пероксидных радикалов с органическими соединениями на твердой поверхности реакционного сосуда и на поверхности аэрозолей не вызывает сомнений [1-12]. Особого внимания заслуживает работа [2], в которой при изучении фотодеградации органических соединений в присутствии аэрозоля TiO_2 на основании косвенных данных сделан вывод о гетерогенном характере их превращения с участием радикалов OH и HO_2 .

В данной работе была поставлена задача, используя метод ЭПР, выяснить возможность и характерные особенности гетерогенного взаимодействия метилпероксидных радикалов с органическими соединениями на примере метана на поверхности оксида титана, нанесенного на внутреннюю поверхность капиллярной трубки.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Реакции радикалов RO_2 изучали при давлении $\sim 10^{-2}$ Torr на установке, схема которой приведена на рис. 1. Реактор обрабатывался 10% водной суспензией TiO_2 (IV) модификации рутил. Важным отличием использованной установки от описанной в нашей работе [9] является модификация узла источника радикалов (1), заключающаяся в том, что гетерогенный радикальный распад пероксиуксусной кислоты проводился на поверхности, обработанной не борной кислотой, а хлоридом кобальта, которая затем обрабатывалась при $100^\circ C$ в потоке воздуха. Это позволило понизить температуру узла генерации радикалов с 270 до $60^\circ C$ вследствие большей активности соли в реакции радикального распада пероксиуксусной кислоты и заменить используемую для подогрева масляную баню на более экологичную водяную, что способствовало безопасности работы на установке. На рис. 2 приведена зависимость относительного количества генерируемых радикалов, вымороженных за одно и то же время, от температуры.

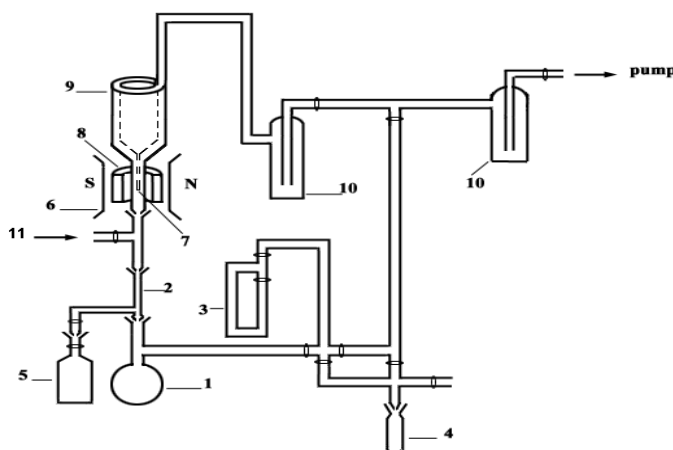


Рис. 1. Схема установки: 1 – кварцевая колба для адсорбции пероксиуксусной кислоты, 2 – реактор, 3 – манометр, 4 – емкость с пероксиуксусной кислотой, 5 – емкость для реагентов (CH_4), 6 – магнит, 7 – палец, 8 – резонатор ЭПР-спектрометра, 9 – кварцевый сосуд Дьюара, 10 – ловушка, 11 – ввод для подачи газов.

Опытным путем была выбрана оптимальная температура $60^\circ C$. Для подтверждения чистоты эксперимента нами были проведены специальные опыты, точно повторяющие обычные, однако в отсутствие реагентов. Результаты показали, что в пределах условий эксперимента ЭПР-сигналов обнаружено не было. Это позволило заключить, что хлорид кобальта не является источником дополнительного сигнала, могущего отразиться на величине исследуемого радикального сигнала.

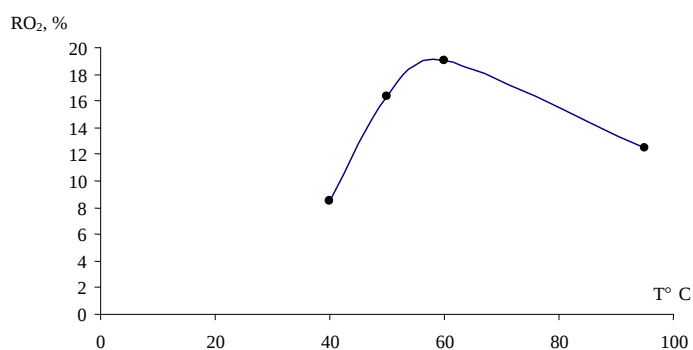


Рис. 2. Зависимость количества генерируемых радикалов от температуры узла их генерации.

Радикалы CH_3O_2 направлялись через реактор в узел вымораживания, расположенный в резонаторе ЭПР-спектрометра, и анализировались по методике, описанной в [13]. Ошибка определения относительных концентраций радикалов методом ЭПР была $<10\%$.

Размеры и конструкция реактора (капиллярная трубка $l=2\text{ см}$, $d=0.15\text{ см}$), а также низкие давления, используемые в экспериментах, исключали гомогенное взаимодействие реагентов [9]. Отсутствие гомогенных реакций в коммуникациях установки подтверждено прямыми опытами, в которых реагенты подавали как у входа в реактор, так и за ним. При подаче реагентов в зону после реактора расход радикалов не наблюдался. Количество радикалов, вымороженных в узле регистрации, составляло $\sim 10^{15}-10^{16}$ част. Температура в реакционной зоне была ниже температуры в зоне генерирования радикалов, что способствовало минимизации роли вторичных процессов в капиллярном реакторе. О взаимодействии радикалов с различными соединениями судили по расходу радикалов относительно их исходного количества.

В связи с этим была поставлена серия контрольных опытов, исключающих образование радикалов в реакторе. Во-первых, в реактор отдельно подавались пероксикислота, метан и смесь пероксикислоты с метаном, не содержащая радикалы. Во всех случаях в узле вымораживания радикалы не были обнаружены.

Кроме того, в опытах, когда метан и пероксирадикалы подавались не одновременно, а последовательно, модификации поверхности и ее влияния на исходную концентрацию радикалов не наблюдалось. Воспроизводимость опытов была хорошей. Проводился непрерывный контроль состояния поверхности. До и после подачи метана в реакционную зону измеряли концентрацию радикалов. Ее изменение было в пределах ошибки эксперимента. Отсюда сделан вывод, что любые изменения концентрации радикалов при подаче реагентов не могут быть приписаны изменению состояния поверхности и связаны только с реакцией.

Изучение процесса взаимодействия радикалов с метаном показало, что в присутствии метана наблюдается резкое изменение количества радикалов, выходящих из реактора, относительно их исходного количества, свидетельствующее об их реакции с метаном на поверхности TiO_2 . Причем, в отличие от предыдущих исследований, проведенных на солевых поверхностях, зависимость количества радикалов, фиксируемых после реакции, от количества поданного в реакционную зону метана носит довольно сложный характер и описывается кривой, представленной на рис 3. Как видно, кривая имеет максимум, соответствующий 0.9×10^{17} молекул метана. При подаче в зону реакции 1.6×10^{17} молекул метана изменения количества радикалов (прирост или расход) не наблюдается. Далее происходит уменьшение количества радикалов CH_3O_2 в системе по сравнению с их исходным количеством. Наименьшее количество пероксидных радикалов наблюдается при содержании в смеси 2.9×10^{17} молекул метана, после чего количество радикалов снова увеличивается.

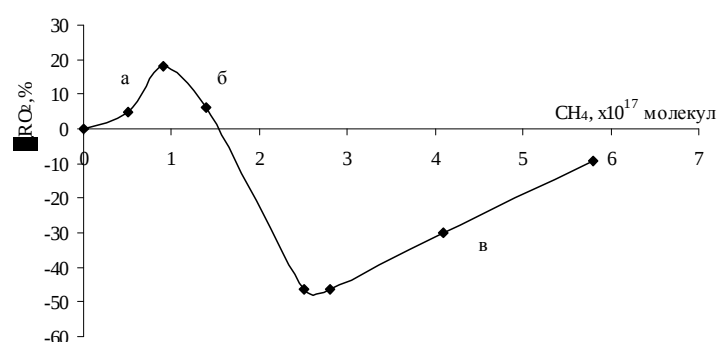


Рис. 3. Зависимость изменения относительного количества радикалов CH_3O_2 от количества поданного метана при $T=293 \text{ K}$, $[\text{CH}_3\text{O}_2]_0 = 25 \text{ отн.ед.}$

Как видно, кривая, описывающая зависимость, характеризуется тремя различными областями: а, б, в. Обращает на себя внимание область "а", в которой наблюдается необычное явление - увеличение количества радикалов относительно их исходного количества. Логично предположить, что, помимо канала расходования метана по реакции $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{CH}_3$, имеет место и его дополнительное расходование, инициированное гетерогенным радикальным распадом гидропероксида метила [7], образующегося в системе, приводящее к возрастанию количества радикалов. "Запуск" канала дополнительной генерации радикалов происходит только в процессе взаимодействия пероксидных радикалов с метаном. В области "б" вклад канала генерации радикалов уменьшается, а в области "в" - увеличивается.

Обобщая полученные данные, можно отметить, что они подтверждают гетерогенный характер реакции радикалов с метаном на поверхности оксида титана. Дальнейшее детальное

исследование в этом направлении позволит внести ясность в механизм изучаемого процесса.

TiO₂-Ի ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ ԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՄԵԹԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Ա. ԶԱԼԱԼԻ, Լ. Ա. ՄԱՆՈՒԺԱՐՈՎԱ, Ս. Վ. ԾԱՌՈՒԿՅԱՆ և Ա. Մ. ԱՌՈՒՍՏԱՄՅԱՆ

ԷՊՌ եղանակով հետազոտվել է ցածր ճնշման պայմաններում աերոզոլ հանդիսացող TiO₂ պինդ մակերևույթի վրա մեթանի հետ CH₃O₂ գերօքսիդային ռադիկալների ռեակցիաների առանձնահատկությունները՝ կախված զազային խառնուրդի բաղադրությունից: Մեթանի քանակությունից կախված, ԷՊՌ եղանակով գրանցված, գերօքսիդային ռադիկալների քանակի փոփոխությունը ունի յուրահատուկ և բարդ տեսք: Փորձի որոշակի պայմաններում դիտվել է ռադիկալների քանակի աճ՝ համեմատած սկզբնական քանակի հետ, որը վերագրվել է ուսումնասիրվող պրոցեսով հարուցված մեթանի հավելյալ ծախսին:

REACTION OF METHYL PEROXIDE RADICALS WITH METHANE ON THE SURFACE OF TiO₂

H. A. JALALI, L. A. MANUCHAROVA, S. V. TSARUKYAN and A. M. ARUSTAMYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P.Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia
e – mail: lorietta@yandex.ru

The reaction of methane with peroxy radicals on the surface of TiO₂ depending on composition of a gas mixture at room temperature and low pressure using ESR method has been investigated. The change of quantity of peroxy radicals depending on methane quantity has unusual and complicated character. Under some experimental conditions the gain of quantity of radicals, concerning their initial quantity, has been observed. This is referred to the additional consumption of methane, initiated by the researching reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ravishankara A.R.* // Science, 1997, v. 276, p. 1058.
- [2] *Behnke W., Hollander W., Koch W., Nolting F., Zetzsch C.* // Atm. Envir., 1988, v. 22, p.1113.
- [3] *Азатян В.В.* // Химическая физика, 1982, т. 1, №4, с. 491.
- [4] *Налбандян А.Б., Варданян И.А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван, АН Арм. ССР, 1986, 227 с.
- [5] *Bakchadjyan R.H., Vardanyan I.A.* // Int.J.Chem.Kinetics, 1994, v. 26, p. 595.
- [6] *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И., Черныш В.И.* // ЖФХ, 2005, v.79, №3, p. 397.
- [7] *Кекелян Е.Г., Vardanyan I.A.* // Арм. хим.ж., 1998, v. 51, p. 177.
- [8] *Варданян И.А., Манучарова Л.А., Арустамян А.М., Царукян С.В.* // ДНАН РА, 2006, т.106, №2, с. 161.

- [9] *Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A.* // Int. J. Chem. Kinetics, 2004, v. 36, №11, p. 591.
- [10] *Carter E., Carley A.F., Murphy D.M.* // Chem.Phys.Chem., 2007, v. 8, p. 113.
- [11] *Тавадян Л.А.* // Кинетика и катализ, 1983, т. 24, вып. 2, с. 396.
- [12] *Mantashyan A.A., Mantashyan K.A., Arsentiev S.D.* // 5-th Int. workshop "High-Temperature Superconductors and Novel Inorgavic Materials Engineering, Book of Abstracts, Moscow, Russia, 1998, p. 3.
- [13] *Vardanyan I.A., Sachyan G.A., Nalbandyan A.B.* // Combust. and Flame, 1971, v.17, №.1, p.315.