УДК 541.124

Л.А. Манучарова, С.В. Царукян, академик И.А. Варданян

# О возможности образования промежуточного комплекса при гетерогенном взаимодействии радикалов $CH_3O_2$ с метаном

(Представлено 19/V 2003)

За последние годы методами ЭПР и ИК-спектроскопии на примере ацетальдегида и пропионового альдегида получены данные, свидетельствующие о возможности реакций радикалов $RO_2$ с органическими соединениями на твердой поверхности [1]. Экспериментально показано, что образование пероксидных соединений при газофазном окислении альдегидов может происходить на поверхности реакционного сосуда [2,3]. Исследования газофазного окисления метана привели к выводу о возможности гетерогенного образования гидропероксида метила $CH_3OOH$ вследствие взаимодействия с метаном радикалов $CH_3O_2$ [4].

В настоящей работе поставлена задача найти экспериментальные доказательства гетерогенного взаимодействия пероксидных радикалов $CH_3O_2$ с метаном. Эксперимент осуществлялся в условиях, исключающих гомогенное взаимодействие реагентов.

Реакцию радикалов $RO_2$ с метаном изучали при давлении $10^{-2}$ торр. на установке, принципиальная схема которой представлена на рис.1.

Источником радикалов $RO_2$ служила реакция гетерогенного радикального распада [5] пероксиуксусной кислоты, которую синтезировали по известной методике взаимодействием пероксида водорода (80% конц.) и уксусного ангидрида [6]. Подачу и дозировку $CH_3CO_3H$ осуществляли с помощью емкости (4) и манометра (3). Заданные количества $CH_3CO_3H$ при T=78 K адсорбировали на поверхности шарообразной колбочки (1) с d=38 мм, предварительно обработанной насыщенным водным раствором борной кислоты. В условиях данного эксперимента количество адсорбированной пероксикислоты изменялось в пределах 2-5 торр.

Радикалы $RO_2$ генерировались нагреванием адсорбированной пероксикислоты. В качестве твердой поверхности была выбрана соль KCl. Поверхность капиллярного реактора (2) была обработана 10% раствором KCl. Стабилизация поверхности осуществлялась обработкой ее потоком радикалов.

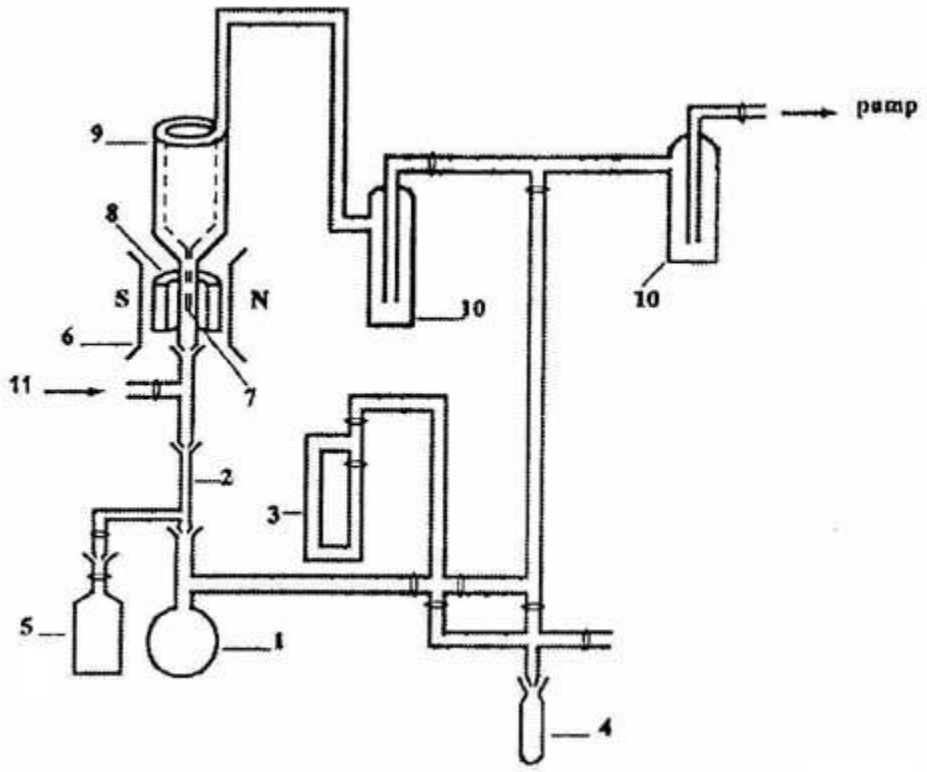


Рис. 1. Схема установки: 1 - кварцевая колба для адсорбции пероксикислоты, 2 - реактор, 3 - манометр, 4 - емкость с пероксикислотой, 5 - емкость для реагентов ($CH_4$), 6 - магнит, 7 - палец, 8 - резонатор ЭПР, 9 - кварцевый сосуд Дьюара, 10 - ловушка, 11 - отвод для подачи реагентов.

Радикалы $RO_2$ направлялись через реактор (2) на узел вымораживания, помещенный в резонаторе ЭПР -спектрометра и анализировались по методике, описанной в [7,8]. Реагенты подавали через специальный отвод из емкости (5), объемом 7.6 $см^3$. При этом была предусмотрена возможность подачи реагентов как у входа в реактор, так и после него (11). Последний вариант подачи позволял следить за наличием или отсутствием гомогенной составляющей реакции в коммуникациях. Размер и конструкция реактора (капиллярная трубка из пирекса, l=20 мм, d = 1.5 мм), а также низкое давление в опытах исключали гомогенное протекание реакции. Время пребывания реагирующей смеси в капилляре ($\tau = 10^{-5}–10^{-6}$ с) выбиралось намного меньше времени гомогенного взаимодействия радикалов $CH_3O_2$ с метаном ($\tau_1$) [9,10]. Отсутствие взаимодействия пероксидных радикалов с реагентами в коммуникациях после реактора было установлено специальными опытами путем подачи реагентов в эту зону. Расход радикалов в этом случае не наблюдался.

Температура и время генерации радикалов найдены экспериментально по методике, приведенной в [7].

Распад пероксиуксусной кислоты изучали в интервале температур от 540 до 570 К, а продолжительность нагрева - от 0.5 до 2 мин. В результате было установлено, что

оптимальными для получения необходимого количества радикалов $RO_2$ в газовой фазе являются температура, равная 538 К, и нагрев в течение 1 мин. Количество накопленных в узле вымораживания радикалов составляло ~ $10^{15}$ частиц. Температура в зоне капиллярного реактора обычно была ниже ( ≤ 353 К) температуры в зоне генерирования радикалов. Таким образом, роль вторичных процессов в капиллярном реакторе была сведена к минимуму. В работе [11] на примере радикалов $CH_3CO_3$ было показано, что на поверхности, обработанной KCl, до температуры 373К гетерогенная рекомбинация не наблюдается. В экспериментах в пределах ошибок опыта при увеличении температуры реактора до 353К и поверхности реактора вдвое практически не обнаружили заметной гетерогенной реакции. Следовательно, в присутствии реагента расход радикалов может быть отнесен к реакции взаимодействия с реагентом. О взаимодействии радикалов с метаном судили по расходу радикалов $RO_2$ по отношению к их исходному количеству. Воспроизводимость результатов была удовлетворительной.

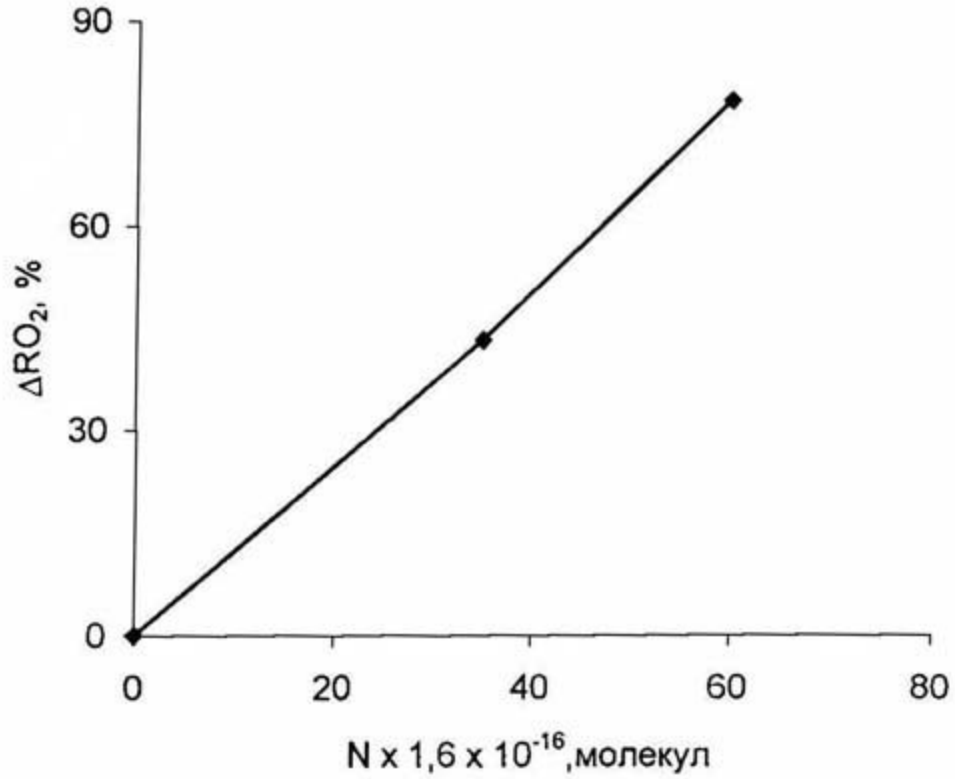


Рис. 2. Зависимость расхода радикалов $CH_3O_2$ от количества поданного $CH_4$ при T = 297К.

В экспериментах варьировали как давление подаваемого в реактор газа, так и температуру реактора. Концентрация метана (99.99%) в системе варьировалась в интервале от 0 до $9.7\times10^{17}$ молекул, а исходная концентрация $RO_2$ радикалов не изменялась.

Опыты показали, что в присутствии метана уже при 297К наблюдается заметное

превращение пероксидных радикалов (рис.2). Как видно, если при подаче метана $5.6\times10^{17}$ молекул расходуется 43% радикалов $RO_2$, то в случае увеличения подачи метана до $9.7\times10^{17}$ молекул расход радикалов $RO_2$ достигает 78-80%. Нужно отметить, что при последовательной подаче нескольких порций метана в узел вымораживания радикалов количество намороженных радикалов уменьшается соответственно количеству поданного метана. Влияние температуры на протекание реакции изучали при содержании метана, равном $7.4\times10^{17}$ молекул. Температуру изменяли от 297 до 353 К. Полученные результаты представлены на рис.3. Как видно, увеличение температуры реактора в указанных пределах приводит к снижению расхода радикалов $RO_2$ от 43 до 10%.

На основе этой температурной зависимости оценка эффективной энергии активации дает значение –5±1 ккал/моль.Отрицательное значение позволяет предположить, что реакция радикалов $CH_3O_2$ с метаном идет через образование промежуточного комплекса на поверхности реактора.

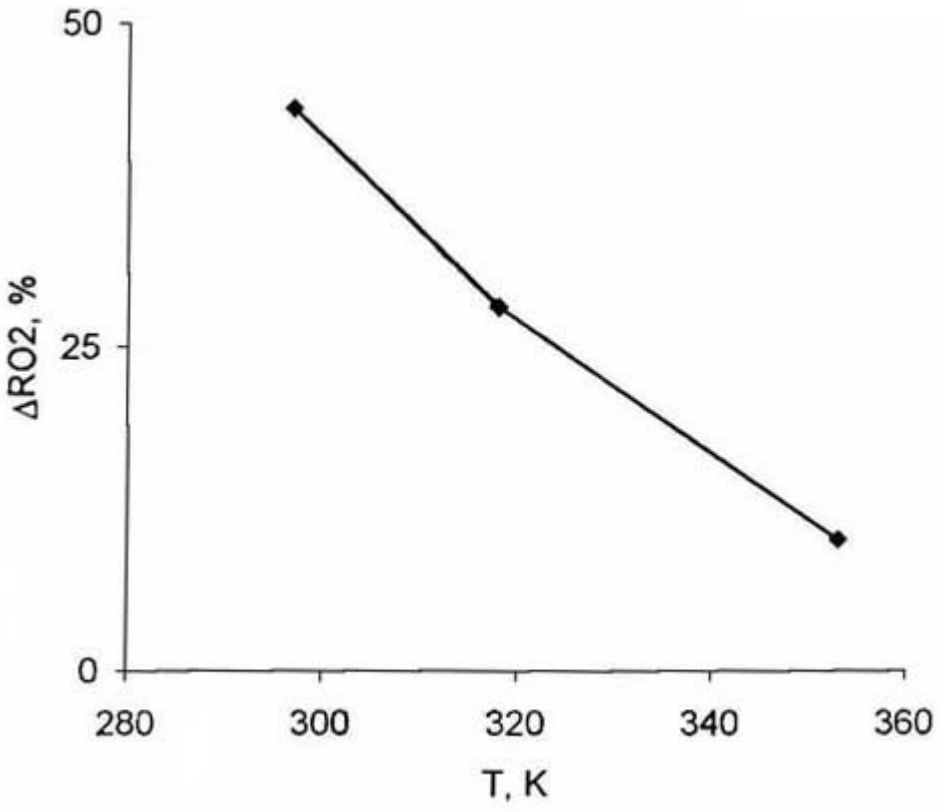


Рис. 3. Зависимость расхода радикалов $CH_3O_2$ от температуры при подаче $CH_4$, равной $5.6\times10^{17}$ молекул.

Это может быть причиной наблюдаемого постоянства скорости газофазного окисления

метана и сильного влияния природы поверхности реакционного сосуда на направление и скорость реакции [12,5].

Институт химической физики НАН РА

## Литература

1. *Bakchadjyan R. H., Vardanyan I. A.* - IJCK. 1994. V.26. P.595.

2. *Луспарян А. П., Оганесян Э. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* - Арм. хим. журн.1985. Т. 38. С.33.

3. *Бахчаджян Р.А., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* - ДАН СССР. 1985. Т.26. С.611.

4. *Keheyan E. H., Vardanyan I. A.* - Арм. хим. журн. 1988. Т.51. С.177.

5. *Налбандян А. Б., Варданян И. А.* Современное состояние проблемы газофазного окисления органических соединений. Ереван. Изд-во АН АрмССР. 1986.

6. *Phillips B., Starcher P. S., Ash B. D.* - J. Organic Chemistry. 1959. V.23. P.1823.

7. *Дорунц А. Г., Арустамян А. М., Баберцян Л. П., Оганесян Э. А., Варданян И.А., Налбандян А. Б.* - ДАН СССР. 1987. Т.292. С.659.

8. *Налбандян А. Б., Манташян А. А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван. Изд-во АН АрмССР. 1975.

9. *Tsang W., Hampsa R. F.,* Chem. Kin. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V.15. P.1087.

10. *Vardanyan I. A., Nalbandyan A. B.* - IJCK. 1985. V.17. P.901.

11. *Nalbandyan A. B., Oganessyan E. A., Grigoryan R. R., Garibyan T. A., Vardanyan I.A.* - Combust. and Flame. 1977. V.30. P.177.

12. *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М. Изд-во АН СССР. 1958.

Լ.Ա. Մանուչարովա, Ս.Վ. Ծառուկյան, ակադեմիկոս Ի.Ա. Վարդանյան

# Մեթանի հետ $CH_3O_2$ ռադիկալների հետերոգեն փոխազդեցության ժամանակ կոմպլեքսի առաջացման հնարավորության մասին

ԷՊՌ - եղանակով $KCl$ աղով պատած կապիլյար ռեակցիոն անոթում ուսումնասիրված է $CH_3O_2$ ռադիկալների ռեակցիան մեթանի հետ: Ընտրված պայմաններում՝ ցածր ճնշման ($10^{-2}$տոր) տակ և $237 \div 363$ K ջերմաստիճանում, ռադիկալների հոմոգեն ռեակցիաները բացառված են: Ռեակցիային հետևել ենք ըստ ռադիկալների ծախսի: Ցույց է տրված, որ ռադիկալները մեթանի ներկայությամբ ծախսվում են մեծ արագությամբ:

Ելնելով ռեակցիայի բացասական ջերմաստիճանային գործակցից, եզրակացություն է արվել, որ փոխազդեցությունը ընթանում է մակերևույթի վրա կոմպլեքսի առաջացմամբ: