

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

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

Особенности взаимодействия радикалов CH_3O_2 с метаном на
поверхности TiO_2

(Представлено 12/XI 2008)

Ключевые слова: *поверхность, радикал, метан, оксид титана, гетерогенная стадия*

Ранее методом ЭПР на примере NaCl и KCl было показано, что на твердой поверхности радикалы CH_3O_2 могут реагировать с рядом органических и неорганических соединений, и был сделан вывод, что подобные гетерогенные стадии могут играть заметную роль при окислении этих соединений как в атмосфере, так и в промышленных реакторах [1-4]. В [5,6] при изучении фотодегградации органических соединений в присутствии аэрозоля TiO_2 сделано заключение о гетерогенном вкладе реакций с участием радикалов HO_2 .

В настоящей работе поставлена задача прямыми опытами на радикальном уровне выяснить возможность гетерогенного взаимодействия радикалов CH_3O_2 с CH_4 на поверхности TiO_2 (IV), присутствующего в атмосфере в виде частиц или аэрозолей. Методика эксперимента подробно описана в [2]. Реакцию изучали при суммарном давлении 1.33 Па на установке, принципиальная схема которой описана в [2]. Источником радикалов CH_3O_2 служила реакция гетерогенного радикального распада пероксиуксусной кислоты. О взаимодействии радикалов с CH_4 судили по изменению количества радикалов CH_3O_2 по отношению к их исходному количеству. Радикалы фиксировали, используя ЭПР-спектрометр в сочетании с методом вымораживания радикалов. Количество радикалов, вымороженных в узле регистрации, составляло $\sim 10^{15}$ частиц. Количество поданного в реактор метана изменялось от 0 до 5.2×10^{17} молекул, температура в реакционной

зоне равнялась 297 и 360 К. Исходная концентрация радикалов не изменялась. Реактор обрабатывался 10%-ной водной суспензией TiO_2 (IV).

Опыты показали, что на поверхности TiO_2 (IV) наблюдается картина, отличная от наблюдаемой на KCl и NaCl. Принципиальная разница заключается в том, что при подаче в реакционную зону CH_4 содержание радикалов CH_3O_2 в системе не уменьшается, как в случае с KCl и NaCl, из-за взаимодействия с метаном, а, наоборот, увеличивается. Экспериментальные данные приведены на рис. 1. Как видно, если при подаче метана 1.12×10^{17} молекул прирост радикалов составляет 23%, то с увеличением подачи метана до 1.9×10^{17} и 5.2×10^{17} молекул прирост радикалов CH_3O_2 достигает, соответственно, 27 и 55%. Эти данные получены в случае, когда каждая подача метана сопровождалась предварительным и последующим холостым (без метана) опытом, т.е. поверхность оксида имела возможность регенерироваться. Если сопоставимые с приведенными количества CH_4 подавались последовательно друг за другом, то картина несколько изменялась, а именно, прирост радикалов CH_3O_2 с каждым опытом уменьшался, а затем наблюдался их расход. Результаты позволяют предположить, что в процессе взаимодействия радикалов CH_3O_2 с метаном поверхность TiO_2 (IV) под воздействием продуктов реакции модифицируется, вследствие чего эффект прироста радикалов, уменьшаясь, исчезает полностью.

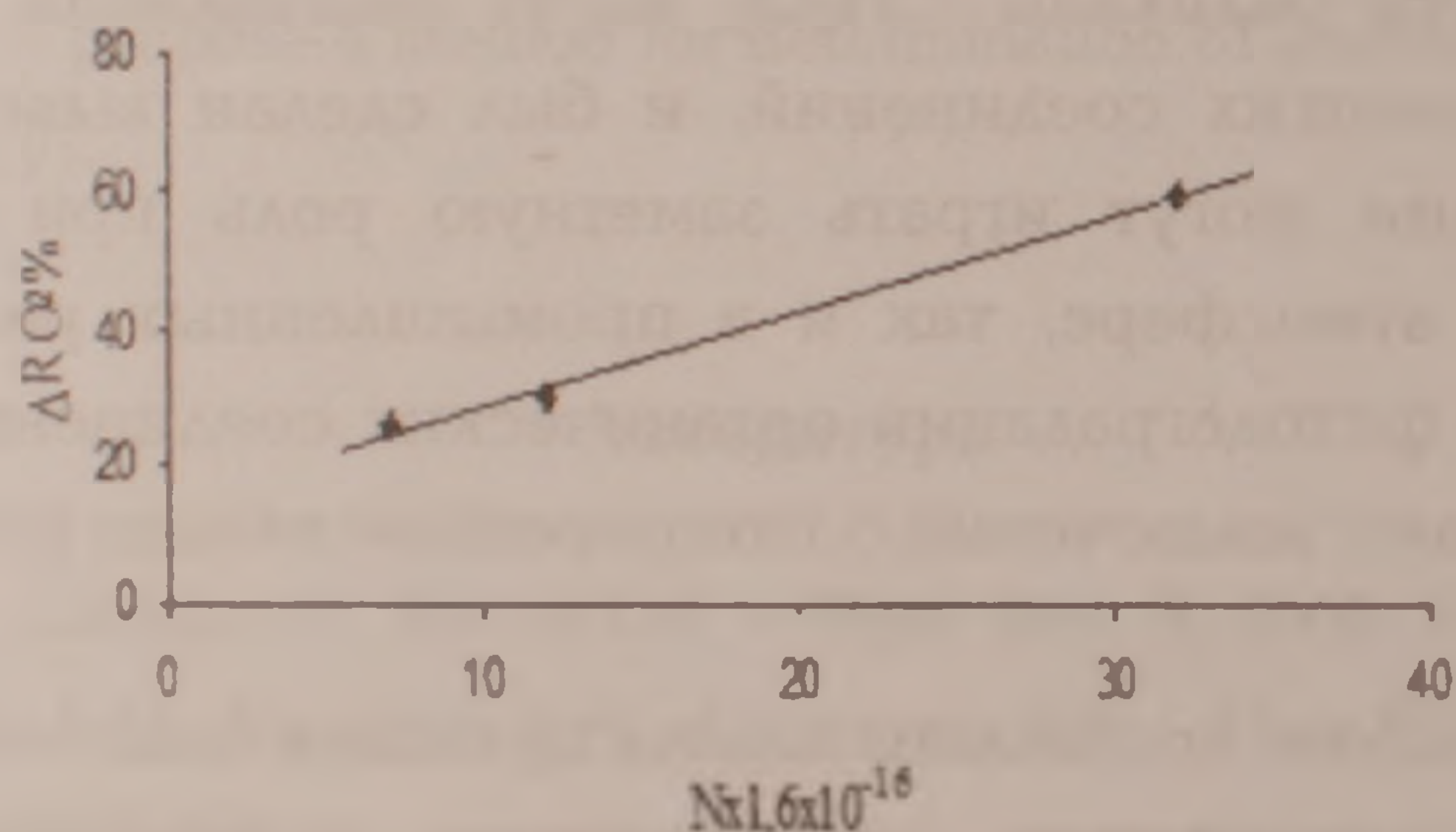


Рис. 1. Зависимость прироста количества радикалов CH_3O_2 от количества метана при $T = 293$ К.

В наших предыдущих работах [3] было показано, что повышение температуры в реакционной зоне способствует регенерации солевой поверхности. В этой связи была проведена серия опытов с целью определить, будет ли наблюдаться влияние продуктов реакции на поверхность TiO_2 (IV), если реакционную зону нагреть до 360 К. Полученные результаты приведены на рис. 2. Как видно, в указанных условиях при последовательной подаче в реактор метана прирост радикалов CH_3O_2 увеличивается с повышением количества поданного метана. Следовательно, повышение температуры до 360 К позволяет избавиться от модифицирующего влияния продуктов реакции

и наблюдать реальную картину реакции взаимодействия радикалов CH_3O_2 с метаном на поверхности TiO_2 (IV). Наблюдаемое увеличение количества радикалов CH_3O_2 позволяет предположить, что на поверхности TiO_2 (IV) помимо взаимодействия радикалов CH_3O_2 с CH_4 последний расходуется по цепному механизму, возможно, в процессе окисления через образование коротких цепей.

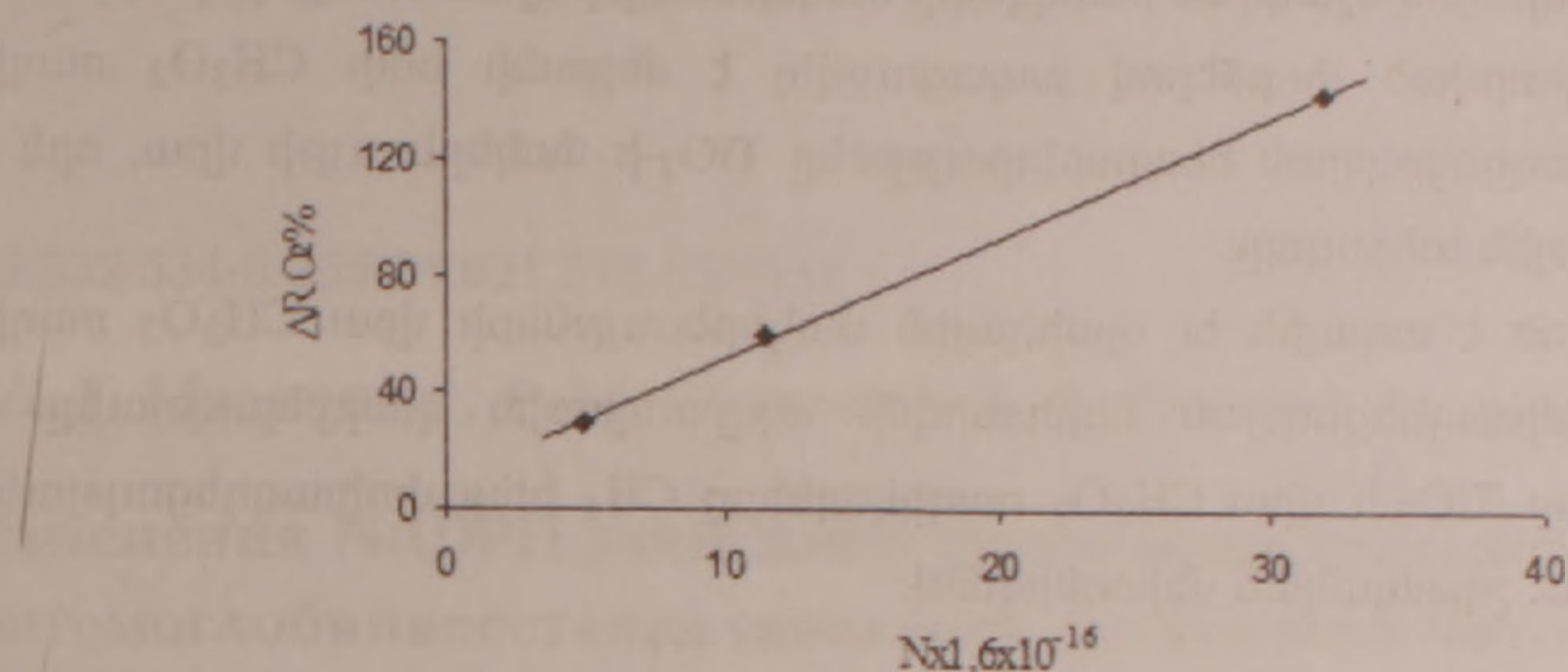


Рис. 2. Зависимость прироста количества радикалов CH_3O_2 от количества метана при $T = 360 \text{ K}$.

Сравнение настоящих данных с полученными нами ранее [1-4] позволяет заключить, что на оксиде титана процесс взаимодействия радикалов CH_3O_2 с метаном имеет более сложный механизм, отличный от осуществляемого на хлористых солях калия и натрия.

Обнаружение этого феномена имеет важное значение для теории гетерогенных и каталитических процессов и требует дальнейшего глубокого исследования.

Институт химической физики НАН РА

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

Особенности взаимодействия радикалов CH_3O_2 с метаном на поверхности TiO_2

Исследовано взаимодействие радикалов CH_3O_2 с CH_4 на поверхности реактора, обработанной 10%-ной суспензией TiO_2 (IV). Прямыми опытами на радикальном уровне установлена возможность гетерогенного взаимодействия радикалов CH_3O_2 с CH_4 на поверхности TiO_2 , имитирующей атмосферные аэрозоли.

Установлена принципиальная разница в механизме взаимодействия радикалов CH_3O_2 с CH_4 на солевых и оксидной поверхностях. Сделано предположение, что на TiO_2 помимо взаимодействия радикалов CH_3O_2 с CH_4 последний расходуется по цепному механизму, возможно, в процессе окисления через образование коротких цепей.

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

**CH₃O₂ ռադիկալների եւ մեթանի փոխազդեցության առանձնահատկությունները
TiO₂-ի մակերեսույթի վրա**

Հետազոտվել է CH₃O₂ ռադիկալների փոխազդեցությունը մեթանի հետ 10% -անոց TiO₂(IV) սուսպենզիայով մշակված ռեակտորի մակերեսույթի վրա: Ռադիկալների անմիջական գրանցմամբ կատարված փորձերով ապացուցվել է մեթանի հետ CH₃O₂ ռադիկալների հետերոգեն փոխազդեցության հնարավորությունը TiO₂-ի մակերեսույթի վրա, որն իմիտացնում է մթնոլորտային աերոզոլը:

Հաստատված է աղային եւ օքսիդային մակերեսույթների վրա CH₃O₂ ռադիկալների հետ մեթանի փոխազդեցության մեխանիզմի սկզբունքային տարբերությունը: Արվել է ենթադրություն, որ TiO₂-ի վրա CH₃O₂ ռադիկալները CH₄ հետ փոխազդեցությունից բացի ծախսվում են նաեւ շղթայական մեխանիզմով:

L. A. Manucharova, S. V. Tsarukyan, academician I. A. Vardanyan

Peculiarities of Interaction of Radicals CH₃O₂ with Methane on TiO₂ Surface

The interaction of CH₃O₂ radicals with CH₄ on the reactor surface treated by 10% suspension of TiO₂ (IV) has been investigated by ESR method. The opportunity of the interaction of CH₃O₂ radicals with CH₄ on TiO₂ imitating atmospheric aerosols surface by heterogeneous chain mechanism has been established. The basic difference in the mechanism of CH₃O₂ radicals interaction with CH₄ on salt and oxide surfaces has been shown.

Литература

1. Manucharova L. A., Tsarukyan S. V., Vardanyan I. A. - ИЖК. 2004. V. 36. N11. P. 591-595.
2. Манучарова Л. А., Царукян С.В., Варганян И.А. - ДНАН РА. 2003. Т. 103. N2. С. 121-125.
3. Манучарова Л. А., Царукян С.В., Варганян И.А. - ДНАН РА. 2007. Т. 107. N3. С. 239-246.
4. Manucharova L. A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I. A. - 20-th Inter. Conference on Gaz Kinetic GK-2008. Book of Abstracts. P. 126.
5. Behnke W., Hollander W., Koch W., Nolting F., Zetzsch C. - Atm. Envir. 1988. V. 22. P. 1113.
6. Behnke W., Nolting F., Zetzsch C. - J. Aerosol Sci. 1987. V. 18. N 1. P. 65.