

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.124

А. М. Арустамян, Л. Ф. Манучарова, Х. А. Джалали,
академик И. А. Варданян

Особенности гетерогенного взаимодействия радикалов CH_3O_2 с органическим соединением в зависимости от природы поверхности

(Представлено 12/X 2011)

Ключевые слова: *радикал, поверхность, метан, цепной механизм*

Интерес к изучению гетерогенных радикальных стадий с участием пероксидных радикалов в основном обусловлен несколькими причинами. Во-первых, подобные стадии имеют место при газофазном окислении органических соединений. Во-вторых, в присутствии аэрозолей в атмосфере они могут влиять на скорость фотохимической деградации летучих органических соединений и тем самым на состав атмосферы.

В работе приводятся новые экспериментальные данные, касающиеся взаимодействия радикалов CH_3O_2 с метаном на твердой поверхности NH_4NO_3 при комнатной температуре, а также обобщены результаты исследований гетерогенной реакции радикалов с органическим соединением в зависимости от природы поверхности (TiO_2 , NH_4NO_3 , NaCl и KCl). Все указанные соединения присутствуют в виде аэрозолей в атмосфере.

Исследования проводились с помощью разработанной нами методики, описанной в основном в работах [1, 2], которая позволяет изучать на уровне радикалов гетерогенные радикальные стадии. Суть методики заключается в следующем. Для регистрации радикалов применяется метод вымораживания радикалов в сочетании со спектрометром ЭПР [3]. Реакция изучается в потоке в капиллярном стеклянном реакторе [4] при низких давлениях (10^{-2} торр), что позволяет свести к минимуму вклад гомогенного взаимодействия радикалов,

соблюдая условие, при котором время пребывания реакционной смеси в реакторе должно быть на порядок и более меньше времени гомогенной реакции. Это подтверждается соответствующими расчетами с учетом константы скорости гомогенной реакции радикалов с исследуемым молекулярным соединением.

Реагенты – радикалы и органическое соединение подаются одновременно через отдельные вводы в капиллярный реактор ($l = 2$ см, $d = 0.14$ см). Ввод малых количеств молекулярного реагента осуществляется через капилляр. Внутренняя поверхность реактора покрывается тем или иным веществом. Предусмотрена возможность экспериментального контроля отсутствия гомогенной реакции подачей смеси реагентов по обводному пути, минуя реактор. В зависимости от типа конкретной изучаемой реакции для выполнения вышеуказанного условия предварительно расчетным путем подбираются длина и диаметр капилляра, а также скорость потока газов. До подачи реагирующей смеси предварительно регистрируется начальная концентрация радикалов.

Покрывание поверхности капиллярного реактора осуществлялось обработкой 10%-ной водной суспензией TiO_2 (рутил) либо 10%-ным водным раствором NH_4NO_3 , $NaCl$ и KCl , соответственно, с дальнейшим выпариванием растворителя.

Особенности гетерогенного взаимодействия радикалов CH_3O_2 с органическим соединением в зависимости от природы поверхности в силу полноты данных анализированы на примере метана, хотя подобные экспериментальные данные на TiO_2 получены и в случае ацетальдегида.

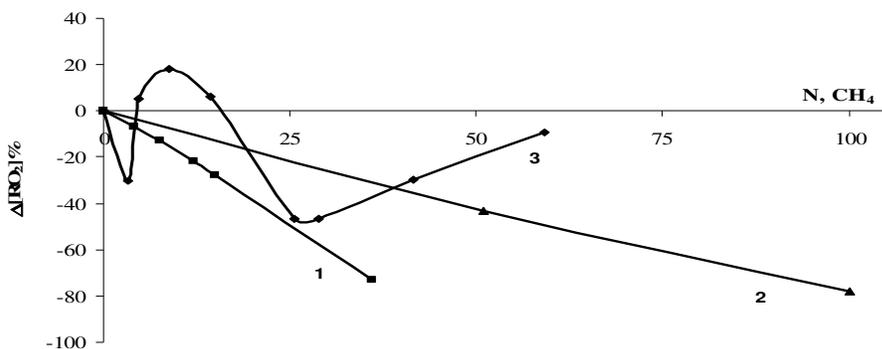
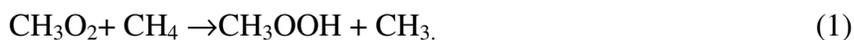


Рис.1. Зависимость изменения количества радикалов ($\Delta[RO_2]$) от исходных количеств метана ($N \times 10^{16}$ молекул) при $T=293K$. Кривые: 1 – $NaCl$, 2 – KCl , 3 – TiO_2 .

На рис.1 приводится зависимость изменения количества радикалов ($\Delta[\text{RO}_2]$) от количества метана при $T=293\text{K}$ в случае NaCl (кривая 1), KCl (кривая 2) [1, 5] и TiO_2 (кривая 3) [6].

Как видно из сравнения этих данных, вид кривых 1 и 2 отличается от вида кривой 3 как в количественном, так и в качественном аспекте. В случае твердой поверхности солей наблюдается только уменьшение количества радикалов, причем в случае NaCl оно значительно больше. Однако в случае TiO_2 наряду с расходом радикалов при малых количествах метана (органического соединения) наблюдается размножение радикалов, т.е. количество детектируемых радикалов превышает его исходное количество.

Расходование радикалов при их взаимодействии с органическим соединением объясняется [6] гетерогенной реакцией:



Из экспериментальных данных также следует, что скорость расходования радикалов больше на поверхности TiO_2 . Так, например, при количестве метана, равном $[\text{CH}_4] = 3,2 \times 10^{16}$ молекул, расход радикалов CH_3O_2 составляет по крайней мере 30 % , а на поверхности NaCl – около 7% .

Ясно, что это результат большей константы скорости взаимодействия пероксидных радикалов с метаном на поверхности TiO_2 , чем на солевых поверхностях. Как видно из рис. 1, в случае TiO_2 при больших количествах метана ($8,8 \times 10^{16}$ молекул) количество радикалов превышает исходное на 18%. Обнаруженное размножение радикалов объясняется дополнительным расходом органического соединения по цепному механизму вследствие гетерогенного радикального распада CH_3OOH . Данный феномен имеет место только на поверхности оксида титана.

На рис.2 представлены экспериментальные данные по взаимодействию радикалов с метаном в случае солевой поверхности, содержащей кислород (NH_4NO_3). Опыты показали, что и на этой поверхности происходит взаимодействие пероксидных радикалов с органическим соединением, как с метаном, так и с ацетальдегидом.

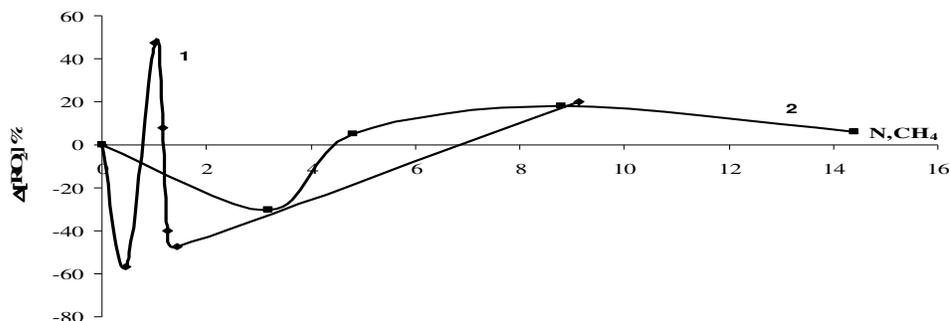


Рис.2. Зависимость изменения количества радикалов ($\Delta[RO_2]$) от исходных количеств метана ($N \times 10^{16}$ молекул) при $T=293K$. Кривые: 1 – NH_4NO_3 , 2 – TiO_2 .

Обращает на себя внимание тот факт, что характер этой зависимости отличается от такового в случае других солевых поверхностей, не содержащих кислород. Она близка к данным, полученным в случае оксида титана и представленным на том же рис. 2 кривой 2 [6].

Из сравнения кривых 1 и 2 следует, что поверхность NH_4NO_3 значительно активней, чем поверхность TiO_2 . Так, например, при подаче $[CH_4]=10^{16}$ молекул количество радикалов превышает исходное на 47%. Кроме того расходование протекает более интенсивно и наблюдается при значительно меньших количествах метана.

Ранее феномен размножения радикалов объяснялся нами цепным разветвленным механизмом расходования метана, инициированного реакцией (1) [6]. Была рассмотрена также модель подобного цепного процесса в приближении Лэнгмюра–Хиншельвуда в присутствии следов кислорода [7] для хорошо адсорбирующегося органического соединения, которая качественно описывала экспериментально наблюдаемый феномен. В случае плохо адсорбирующегося соединения- метана возможно, что работает механизм Ридила–Или.

Таким образом, явление размножения радикалов наблюдается только в случае кислородсодержащей поверхности. Из полученных данных также следует, что в атмосфере в присутствии подобных аэрозолей вклад гетерогенных реакций радикалов с различными органическими соединениями может существенно влиять на протекающие в ней процессы. Детализация конкретного механизма взаимодействия с активным центром поверхности является предметом дальнейших исследований.

**А. М. Арустамян, Л. А. Манучарова, Х. А. Джалали,
академик И. А. Варданян**

**Особенности гетерогенного взаимодействия радикалов CH_3O_2
с органическим соединением в зависимости от природы поверхности**

Приводятся новые экспериментальные данные, касающиеся взаимодействия при комнатной температуре радикалов CH_3O_2 с метаном на твердой поверхности NH_4NO_3 . Обобщены результаты исследований гетерогенной реакции радикалов с органическим соединением в зависимости от природы поверхности (TiO_2 , NH_4NO_3 , NaCl и KCl).

**Ա. Մ. Առուստամյան, Լ. Ա. Մանուչարովա, Հ. Ա. Ջալալի,
ակադեմիկոս Ի.Ա. Վարդանյան**

**CH_3O_2 ռադիկալների և օրգանական միացության փոխազդեցության
առանձնահատկությունները՝ կախված մակերեսի բնույթից**

Ամփոփված են գերօքսիդային ռադիկալների և մեթանի միջև TiO_2 , NH_4NO_3 , NaCl և KCl մակերևույթների վրա ընթացող ռեակցիայի վերաբերյալ ստացված էքսպերիմենտալ տվյալները: Շղթայական ճյուղավորված մեխանիզմով մեթանի ծախսով պայմանավորված ռադիկալների բազմացման երևույթը դիտվում է միայն թթվածին պարունակող մակերևույթի վրա:

**A. M. Arustamyan, L. A. Manucharova, H. A. Jalali,
academician I. A. Vardanyan**

**Peculiarities of Heterogeneous Interaction of CH_3O_2 Radicals with Organic
Compound Depending on the Surface Nature**

The results of the interaction between peroxy radicals and methane on the surface of TiO_2 , NH_4NO_3 , NaCl and KCl have been summarized. The phenomenon of radicals multiplication, due to the consumption of methane by chain branching mechanism, is observed only in the presence of oxygen containing surface.

Литература

1. *Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I. A.* - International Journal of Chemical Kinetics. 2004. V. 36. N 1. p. 591-595.
2. *Манучарова Л.А., Царукян С.В., Арустамян А.М., Джалали Х.*- Хим.журн. Армении. 2010. Т. LXIII. С. 37-40.
3. *Nalbandyan A.B., Vardanyan I.A., Arustamyan E.A., Oganesyanyan E.A., Dorunts A.G.*- Progress in Astronautics and Aeronautics. 1988. V. 113. pp. 58-63.

4. *Вартикян Л.А., Гарибян Е.Г., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* - Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. N 1. С. 174.
5. *Манучарова Л.А., Царукян С.В., Варданян И.А.*- ДНАН РА. 2007. Т.107. С. 239-246.
6. *Jalali H.A., Manucharova L.A., Tsarukyan S.V., Vardanyan I.A.*- Russian Journal of Phys. Chem. A. 2011. V. 85. N 3. p. 483-485.
7. *Jalali H.A., Vardanyan I.A.*- Archivum Combustionis. 2010. V.30. N 4. p. 297-302.