

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+54—126+128.183+547.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАЛЫХ ДОЗ РЕНТГЕНОВСКОГО  
ОБЛУЧЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ

М. Р. ТОВМАСЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8. IV 1991

На примере каталитических превращений диметилэтинилкарбинола исследована каталитическая активность MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторов, предварительно подвергнутых рентгеновскому облучению (доза от 5 до 500 Гр). Показано, что доза облучения влияет на выход продуктов реакции. Зависимость выхода от дозы облучения изображается кривой, проходящей через максимум. Кажущиеся энергии активации реакций, протекающих в присутствии облученных катализаторов, минимальные.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

В последние годы возрос интерес к модификации пористых материалов различными видами облучения, приводящего к активации их физико-химических свойств [1—4]. В частности, большой интерес представляет повышение активности катализаторов путем облучения их малыми дозами [1, 5]. В последней работе нами было показано увеличение селективности процесса дегидратации диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) при использовании облученного NiO/SiO<sub>2</sub> катализатора.

В литературе хорошо освещено гетерогенно-каталитическое превращение ацетиленовых карбинолов на Mo, W—силикагелевых катализаторах [6—8]. Однако влияние облучения на указанные процессы практически не рассматривалось.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния рентгеновского облучения на каталитическую активность катализаторов MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> в каталитических превращениях ДМЭК.

Используемый образец силикагеля отличается от ранее используемых образцов и характеризуется следующими текстурными параметрами:  $S_{уд.} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$ , суммарный объем пор  $V_{\Sigma} = 0,92 \text{ см}^3/\text{г}$ , насыпной вес  $\Delta = 0,4 \text{ г/см}^3$ , ср. диаметр пор—250 Å.

MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторы получены методом пропитки из водного раствора парамолибдата аммония марки «ч.д.а.» [8].

Перед экспериментом все катализаторы обрабатывались при 773 К в токе сухого кислорода. Облучение проводилось в Институте физики НАН Республики Армения рентгеновскими лучами малых доз—5, 10, 50, 100, 200, 300, 400 и 500 Гр.

Исследование каталитических свойств катализаторов проводили на микрокаталитической установке проточного типа с выходом на аналитический хроматограф «ЛХ-72».

Каталитические превращения ДМЭК исследованы в температурном интервале 548—648 К с объемной скоростью  $1,3\text{--}3,2 \cdot 10^{-2}$  моль/ч (скорость рассчитана по расходу ДМЭК при данной температуре и при данной объемной скорости газа-носителя). Перед испытаниями катализаторы обрабатывались в токе кислорода в течение двух часов при температуре реакции.

Данный  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  катализатор активен в процессах изомеризации и расщепления ДМЭК (рис. 1, кр. 1 и 2), что отличает его от тех же катализаторов, используемых в работе [6], для которых существует еще одно направление реакции—метатезис.

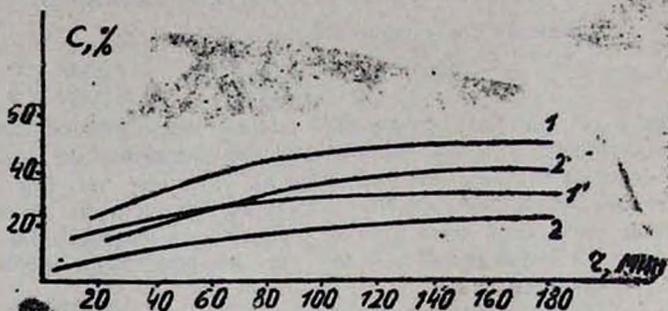


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов превращения ДМЭК от времени реакции на поверхности  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ , содержащего 10% активной фазы ( $\text{MoO}_3$ ),  $T=548$  К. 1— $\beta$ -метилкротоновый альдегид; 2—ацетон; 1' и 2'—те же продукты на образце, облученном доз  $\Gamma$  100 Гр.

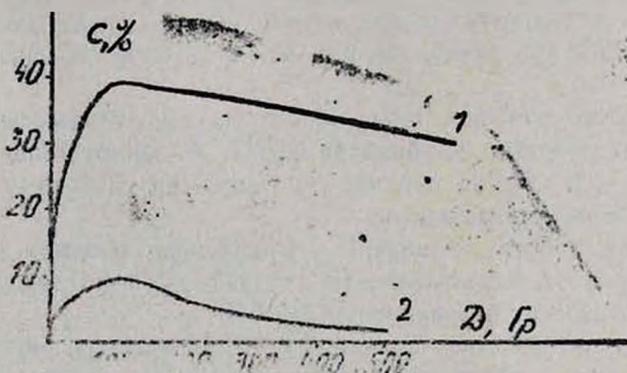


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов превращения ДМЭК от дозы облучения на поверхности  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ , при 548 К. 1— $\beta$ -метилкротоновый альдегид; 2—ацетон.

На основании работы [6] можно предположить, что поверхность данного образца  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  характеризуется «В» кислотными и основными центрами, ответственными за реакции изомеризации и расщепления, соответственно. Увеличение выхода ацетона (рис. 1, кр. 2) свидетельствует о восстановлении  $\text{Mo}^{+6}$ .

Модифицирование катализатора малыми дозами рентгеновского облучения (100 Гр) показало, что характер поверхности  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  не изменился (рис. 1, кр. 1', 2'). Как видно из рис. 1, выход на стационарный режим на облученном образце проходит более медленно и плавно, чем на необлученном образце. При этом активность катализатора в реакции изомеризации увеличивается до 39%, а в реакции расщепления уменьшается до 8%. Приведенные данные указывают на то, что рентгеновское облучение привело к некоторому изменению кислотно-основной характеристики поверхности.

Исследование влияния дозы облучения в интервале 5÷500 Гр на каталитическую активность катализатора показало, что она проходит через максимум при дозе облучения 100 Гр (рис. 2). Полученные данные хорошо коррелируют с литературными [2—4], где показано, что некоторые физико-химические показатели облученных материалов также имеют максимум при малых дозах облучения. По-видимому, данная доза рентгеновского облучения способствует образованию на поверхности максимальной концентрации кислотно-основных центров.

Таблица

Каталитические превращения ДНЭК на  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  катализаторе, содержащем 11% по весу активной фазы ( $\text{MoO}_3$ ) и обработанном в токе кислорода в течение 2 ч при 573 К и в разных средах

Метод обработки	Среда облучения	Температура реакции, К	Продукты реакции <sup>*</sup> , %	
			расщепления	изомеризации
необлученный	—	548	11	23
		573	9	24
		598	11	29
		648	13	27
облученный дозой 400 Гр	на воздухе	548	12	33
		573	8	25
		598	10	30
		648	7	22
100 Гр	кислород	548	4	40
		548	9	47

\* В продуктах реакции отсутствует и опренилацетилен — результат реакции дегидратации:

Как известно, кислотно-основной характер поверхности можно регулировать путем её предварительной обработки [1], с другой стороны, авторы работы [2] указывают на влияние среды облучения на физико-химические характеристики пористых материалов. В этом отношении интересно было исследовать катализаторы, облученные в

средах  $O_2$ ,  $NH_3$  на воздухе (табл.). Облучение в среде  $O_2$  или на воздухе не привело к особым изменениям кинетических закономерностей в каталитических превращениях ДМЭК. Однако выход продукта изомеризации несколько увеличивается, достигнув  $\sim 40\%$ , а выход продукта расщепления уменьшается до  $5\%$ . Интересные результаты получены на образце, облученном в среде  $NH_3$ . В этом случае увеличивается выход продукта изомеризации по сравнению с необлученными образцами. На основании ранних работ данный факт можно, по-видимому, объяснить тем, что хотя до облучения кислотные центры поверхности были блокированы аммиаком, тем не менее, облучение вызывает их активацию.

Из температурной зависимости выходов продуктов превращения ДМЭК были рассчитаны кажущиеся энергии активации реакций расщепления и изомеризации методом наименьших квадратов на микроЭВМ (табл.). При расчетах использовалась формула Фроста для гетерогенных реакций первого порядка с учетом скорости подачи веществ. При расчетах коэффициенты корреляции составили  $0,9213$  и  $0,9783$ , рассеяние адекватности— $0,0231$  и  $0,0123$ . Кажущаяся энергия активации для реакции изомеризации на необлученном катализаторе составляет  $19,2$ , а на облученном— $9,8$  кДж/моль. Для реакции расщепления она равна  $26,2$  кДж/моль в случае необлученного катализатора и  $9,5$  кДж/моль в случае облученного. Приведенные данные показывают, что рентгеновское облучение приводит к уменьшению кажущихся энергий активации обеих реакций—изомеризации и расщепления. Изменение знака  $E_{акт}$  на облученных образцах, по всей вероятности, связано с тем, что увеличение температуры реакции снижает (или уменьшает) эффект облучения. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что облученный образец после обработки в течение  $3$  ч при  $773$  К ведет себя как необлученный катализатор.

Таким образом, исследованием влияния рентгеновского облучения  $MoO_3/SiO_2$  на его каталитическую активность установлено, что облучение приводит к изменению кислотно-основных характеристик поверхности, снижению энергии активации реакции и некоторому увеличению селективности действия данного катализатора в каталитических превращениях ДМЭК.

**ՅԱՄԻ ԴՈՁԱՆԵՐՈՎ ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ՃԱՌՈՎԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  $MoO_3/SiO_2$  ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ  
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Մ. Ռ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲՅՆԼԵՐՅԱՆ

Դիմեթիլէթինիլկարբինոլի տարբեր ուղիներով կատալիտիկ փոխարկման օրինակի վրա ուսումնասիրված է  $5-500$  Գր փոքր դոզաների տիրույթում ռենտգենյան ճառագայթներով նախնական մշակման ենթարկված  $MoO_3/SiO_2$ -ի կատալիտիկ ակտիվությունը: Ցույց է տրված, որ ճեղքման և

իզոմերման ռեակցիաների համապատասխան արգասիքների՝ ացետոնի և β-մեթիլկրոտոնալդեհիդի ելքերը կախված են ճառագայթի դոզայից, արգասիքի ելք-դոզա կախումը պատկերող կորն ունի մաքսիմում: Ճառագայթահարումով մշակված կատալիզատորի ներկայությամբ երկու ռեակցիաներն էլ ընթանում են ավելի փոքր ակտիվացման էներգիայով: Ցույց է տրված նաև նշված կատալիզատորների ազդեցության ընտրողականության զգալի մեծացում. ավելի է շեշտվում իզոմերումը, դանդաղում է ճեղքման ռեակցիան, իսկ լրիվ արդեւակվում է դեհիտրատացումը:

## STUDY OF THE ACTION OF LOW DOSES OF X-RAYS ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS

M. R. TOVMASSIAN, G. G. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

Using heterogeneous catalytic transformations of dimethylethynil-carbinol as test-reaction the action of X-rays irradiation on the catalytic activity of MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts has been studied. It has been established that plots yields of products versus X-rays radiation doses is a curve which passes through maximum. The enhance of the catalytic activity in a narrow range of doses is due to the diminution of the activation energies of corresponding catalyzed reactions. A sensible enhance in the selectivity of the catalytic activity of the studied modified catalysts has been shown.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бару В. Г., Волькенштейн Ф. Ф.—Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников, М., Наука, 1978, с. 208.
2. Казарян Г. А., Григорян Г. Г., Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М.—Химия высоких энергий, 1983, т. 17, № 5, с. 418.
3. Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М., Казарян Г. А.—Химия высоких энергий, 1984, т. 18, № 6, с. 551.
4. Баклачев Э. А., Бейлерян Н. М.—Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1985, № 3, с. 153.
5. Бейлерян Н. М., Григорян Г. Г., Товмассян М. Р.—Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), 1987, № 1, с. 164.
6. Мушегян А. В., Джулакян Р. Х., Цагикян А. Р.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 193.
7. Мушегян А. В.—Структура и реакционная способность ацетиленовых соединений на поверхности оксидных катализаторов. Автореферат на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Тбилиси, 1986, 450 с.
8. Мушегян А. В., Григорян Г. Г.—Межвуз. сб. науч. тр., Химия и химич. технология, Ереван, 1982, вып. I, с. 74.