

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+547.212+546.21

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И РАСПАД ЭТАНА

Д. М. АДИЛХАНЯН И А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1982

При радиолизе C_2H_6 и смеси $C_2H_6-O_2$ в присутствии силикагелей различных марок наблюдаются глубокие превращения этана и резкие возрастания выходов продуктов радиолиза. Показано, что в случае гомогенного радиолиза в сопоставимых условиях превращения этана и смеси C_2H_6 с O_2 незначительны и выходы продуктов соответственно невысокие.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 4.

Недавно было показано, что при облучении γ -лучами метан-кислородных смесей в стеклянных ампулах, заполненных твердой насадкой (силикагель), наблюдается глубокое превращение смеси с образованием ряда продуктов [1]. В наибольших количествах возникают водород, этан, этилен, окись и двуокись углерода. В то же время облучение смесей в ампулах, не заполненных насадкой, не приводит к заметным превращениям за те же времена облучения. Эти результаты показывают, что сама газовая среда плохо поглощает энергию, а в присутствии твердого вещества поглощение энергии системой в целом увеличивается, и химические превращения протекают с заметными скоростями.

В данной работе наблюдаемый эффект изучен на примере γ -радиолиза этана и этан-кислородной смеси. Выбор объекта связан с тем, что, по данным работы [1], этан является промежуточным продуктом радиолиза смеси $C_2H_6-O_2$, превращающимся при больших временах облучения в этилен.

Методика эксперимента

Облучение этана и смеси этана с кислородом ($C_2H_6 : O_2 = 1 : 1$) осуществлялось в цилиндрических ампулах из молибденового стекла объемом 40—45 см³. Мощность дозы источника γ -излучения Co^{60} составляла $0,5 \cdot 10^{13}$ эВ/см³·с.

Определение мощности дозы в месте облучения проводилось с использованием этиленовой дозиметрии. При вычислении радиационных выходов (G_i) принималось, что относительные тормозные способности C_2H_6 , O_2 равны соответственно $\epsilon_1 = 1,26$; $\epsilon_2 = 1,11$.

При вычислении G_i как в случае гомогенного, так и гетерогенного радиолиза, исходили из дозы, поглощенной смесью $C_2H_6-O_2$.

В качестве насадки использовались силикагели марок КСК-2, КСК-2,5, КСМ-6П. Предварительно силикагель прокаливался на воз-

духе в течение 5 ч при 773 К. Затем ампулы с силикагелем подвергались вакуумной тренировке при 773 К и давлении 1,33 Па в течение 6 ч. Далее набирался исследуемый газ определенного объема (~ 20 см³ при нормальных условиях). После этого ампула запаивалась и подвергалась облучению при комнатной температуре в течение различных времен. После облучения ампулы присоединялись к откачанной ловушке, затем отламывали запаянный кончик. Продукты реакции вымораживались в эвакуированную ловушку. При работе с ампулами, содержащими силикагелевую насадку, десорбция продуктов осуществлялась при 573 К. Этан и основной продукт радиолиза смеси $C_2H_6-O_2$ —этилен десорбируется полностью за сравнительно короткое время, не превышающее 1—1,5 ч при температуре десорбции 393 и 573 К. Для таких продуктов как CO, CO₂, H₂ десорбция осуществлялась в течение 12 ч. Для анализа продуктов на содержание ацетальдегида десорбцию осуществляли при 443 К.

Основные продукты реакции анализировались хроматографически. Разделение производилось на колонках, заполненных полисорбом-1 и молекулярными ситами 5 А.

Фотоколориметрические и йодометрические анализы показали, что во всех изученных случаях в продуктах реакции не обнаруживаются CH₂O, гидропероксиды и H₂O₂.

Основными продуктами гомогенного и гетерогенного радиолиза этана были H₂, C₂H₄, C₃H₆, *изо*-C₄H₁₀, *н*-C₄H₁₀, CH₄.

В случае радиолиза смеси этана с кислородом образуются следующие продукты: H₂, C₂H₄, CO, CO₂, H₂O, CH₃CHO, C₃H₆, *изо*-C₄H₁₀, *н*-C₄H₁₀, CH₄.

При больших временах облучения имеются неидентифицированные продукты.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Облучение этана и этан-кислородной смеси как в заполненных насадкой ампулах, так и в ампулах без насадки, производилось при различных временах. Полученные результаты показывают, что с увеличением времени экспозиции выход продуктов непрерывно растет до полного израсходования этана в случае облучения этан-кислородных смесей. Кинетические кривые накопления этилена приводятся на рис. 1. В табл. 1, 2 даны концентрации всех продуктов только для определенных времен облучения в ампулах с насадкой и без насадки соответственно для радиолиза этана и этан-кислородной смеси. Эти данные приводятся на основе результатов более подробного изучения кинетики процесса.

Из начальных участков кинетических кривых накопления продуктов определялся радиоационно-химический выход G_i (табл. 3). Средняя ошибка в определении G_i не превышала $\pm 10\%$.

Данные по гомогенному радиолизу C₂H₆ находятся в соответствии с литературными [2, 3].

В табл. 1, 2 даны также проценты превращенного этана для данных времен экспозиции. Как видим, превращения в незаполненных ампулах незначительны по сравнению с превращениями в ампулах с на-

садкой. Для наглядности на рис. 2 приводятся кинетические кривые расходования этана, полученные при радиолизе этана и этан-кислородных смесей в ампулах без насадки и с различными насадками. Полученные результаты показывают также, что в присутствии кислорода превращение этана протекает значительно эффективнее.

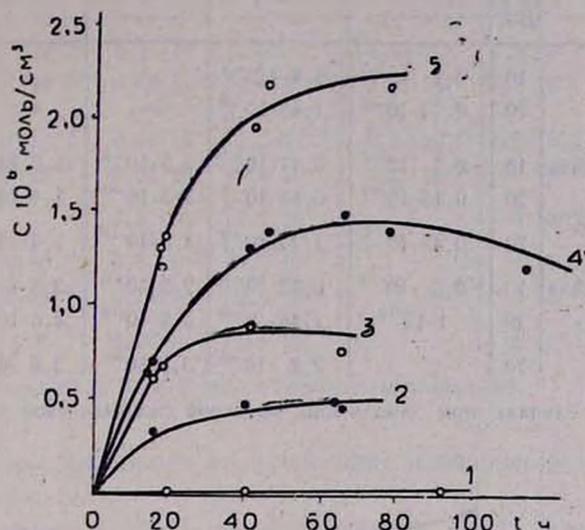


Рис. 1. Кинетические кривые накопления этилена, полученные при гомогенном ($C_2H_6-O_2$) и гетерогенном радиолизе C_2H_6 и смеси $C_2H_6-O_2$: 1 — гомогенный радиолиз смеси $C_2H_6-O_2$; 2 — радиолиз C_2H_6 в реакторе с силикагелевой насадкой КСК-2,5; 3 — радиолиз C_2H_6 в реакторе с силикагелевой насадкой КСК-6П; 4 — радиолиз смеси $C_2H_6-O_2$ в реакторе с силикагелевой насадкой КСК-2,5; 5 — радиолиз смеси $C_2H_6-O_2$ в реакторе с силикагелевой насадкой КСК-6П.

Значения выходов, приведенные в табл. 3, наглядно показывают существенное влияние поверхностей на радиационно-химические превращения C_2H_6 и смеси $C_2H_6-O_2$. В наибольших концентрациях в продуктах реакции радиолиза этана обнаруживаются этилен и водород. В присутствии кислорода выход этилена возрастает в несколько раз, т. е. кислород интенсифицирует образование продукта крекинга — этилена. Этот результат представляется интересным также с точки зрения познания механизма превращения этана в этилен. В этом случае в еще больших концентрациях накапливаются CO и CO_2 .

Следует отметить, что при гомогенном радиолизе $C_2H_6-O_2$ образования CO , CO_2 не наблюдается.

Контрольными экспериментами показано, что образование CO , CO_2 при окислении этана может происходить в определенной мере также на необлученном силикагеле. Однако образование этих продуктов в наших условиях происходит с концентрацией, равной $2,6 \cdot 10^{-7}$ и $5,8 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, соответственно, что значительно меньше концентраций, полученных при облучении (табл. 2).

Образования других продуктов на необлученном силикагеле в заметных количествах не было обнаружено.

Зависимости концентраций продуктов реакции и расхода C_2H_6 от времени облу

Реакция	Заполнение реактора	Время облучения, ч	Концентра				
			H_2	C_2H_4	CO	CO_2	CH_3CHO
$C_2H_6-O_2$	незаполненный	10	$0,1 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-8}$	—	—	$0,1 \cdot 10^{-8}$
		70	$0,74 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-8}$	—	—	$0,84 \cdot 10^{-8}$
	силикагелевая насадка	10	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$0,47 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$0,78 \cdot 10^{-8}$
		20	$0,15 \cdot 10^{-6}$	$0,88 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
	КСК-2,5 или КСК-2*	70	$0,45 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	
		силикагелевая насадка	10	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,72 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
	20		$1 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$
	КСМ-6П	70		$2,2 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$0,84 \cdot 10^{-8}$

* Во всех случаях при заплнении реактора силикагелевой насадкой КСК-2*

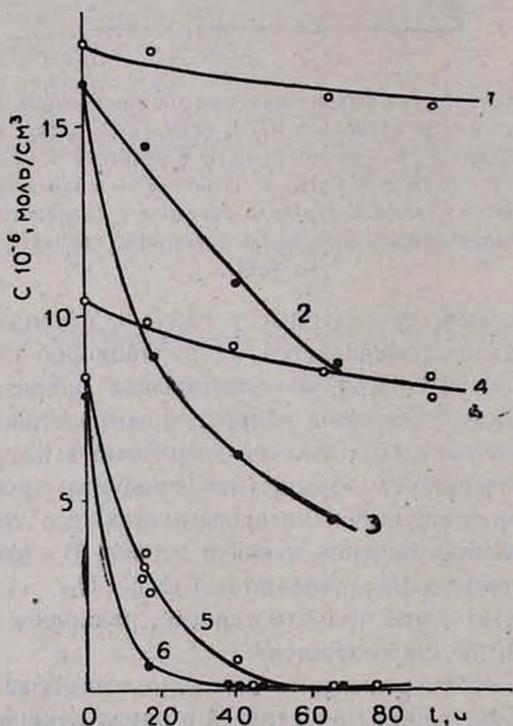


Рис. 2. Кинетические кривые расходования этана, полученные при гомогенном и гетерогенном радиолизе C_2H_6 и смеси $C_2H_6-O_2$: 1 — гомогенный радиолиз C_2H_6 ; 2 — радиолиз C_2H_6 в реакторе с силикагелевой насадкой КСК-2,5; 3 — радиолиз C_2H_6 в реакторе с силикагелевой насадкой КСМ-6П; 4 — гомогенный радиолиз смеси $C_2H_6-O_2$; 5 — радиолиз смеси $C_2H_6-O_2$ в реакторе с силикагелевой насадкой КСК-2,5; 6 — радиолиз смеси $C_2H_6-O_2$ в реакторе с силикагелевой насадкой КСМ-6П.

чения, полученные при гомогенном и гетерогенном радиолизе смеси $C_2H_6-O_2$

ц и я. моль/см³

C_2H_6	<i>изо</i> - C_4H_{10}	<i>н</i> - C_4H_{10}	CH_4	C_2H_5OH	C_2H_6	исход- ный C_2H_6	% пре- вращ. C_2H_6
$0,8 \cdot 10^{-10}$	$0,6 \cdot 10^{-9}$	$0,1 \cdot 10^{-8}$	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$0,13 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	2
$0,65 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$0,65 \cdot 10^{-8}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$0,97 \cdot 10^{-8}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$		17
$4,2 \cdot 10^{-8}$	$0,46 \cdot 10^{-8}$	$0,31 \cdot 10^{-7}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	38
$8,4 \cdot 10^{-8}$	$0,96 \cdot 10^{-8}$	$0,63 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$	$0,8 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$		67
$23 \cdot 10^{-8}$		$2,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$		$5 \cdot 10^{-8}$		99
$4,2 \cdot 10^{-8}$	$0,26 \cdot 10^{-8}$	$0,7 \cdot 10^{-8}$	$0,2 \cdot 10^{-7}$		$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	80
$8,4 \cdot 10^{-8}$	$0,46 \cdot 10^{-8}$	$0,14 \cdot 10^{-7}$	$0,4 \cdot 10^{-7}$		$0,6 \cdot 10^{-6}$		92
$23 \cdot 10^{-8}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$0,26 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$		$5 \cdot 10^{-8}$		99

использовался силикагель КСК-2 после повторного облучения.

В отсутствие кислорода не происходит разложения этана на необлученном силикагеле.

При радиолизе $C_2H_6-O_2$ обнаруживаются также другие кислородсодержащие продукты—ацетальдегид и этиловый спирт, образование которых наблюдается также при гомогенном радиолизе. При использовании силикагелевой насадки выход ацетальдегида растет в 7,5 раза. Выход этилового спирта в опытах с насадками уменьшается.

Из приведенных данных (табл. 1—3) видно, что наиболее эффективное воздействие на процесс оказывает силикагель марки КСМ-6П. В этом случае наблюдаются наибольшие выходы и полное превращение этана за заметно меньшие времена экспозиции (рис. 2). Выход этилена в этом случае наибольший (табл. 1, рис. 1) и достигает ~28% от израсходованного этана. Величина $G_{C_2H_4} = 231$ молек/100 эВ была получена также при радиолизе смеси $C_2H_6-O_2$ в присутствии силикагелевой насадки КСМ-6С.

Таким образом, более дисперсный адсорбент является более эффективным, что наглядно показывает роль удельной поверхности [4] в процессе γ -радиационного превращения.

Использование силикагелей КСК-2, КСК-2,5 как при радиолизе C_2H_6 , так и смеси $C_2H_6-O_2$ приводит к одинаковым выходам продуктов.

В настоящей работе проводились эксперименты по радиолизу C_2H_6 и смеси $C_2H_6-O_2$ с использованием силикагеля КСК-2 также после повторного облучения. Для этого облученный силикагель заново прокаливался в течение 5 ч при 773 К и подвергался термовакуумной обработке в течение 6 ч при 773 К. После такой обработки в ампулу с силикагелем впускали исследуемую смесь. Эти образцы вместе с исходными (ранее не облученными) подвергались γ -облучению при различных временах экспозиции. Повторное облучение силикагеля (после отжига) как

Таблица 2

Зависимости концентраций продуктов реакции и расхода C_2H_6 от времени облучения, полученные при гомогенном и гетерогенном радиолизе C_2H_6

Реакция	Заполнение реактора	Время облучения, ч	Концентрация, моль/см ³								исходный C_2H_6	% превращенного C_2H_6
			H_2	C_2H_4	C_3H_8	<i>изо</i> - C_4H_{10}	<i>н</i> - C_4H_{10}	CH_4	C_2H_6			
C_2H_6	незаполненный	10	$0,2 \cdot 10^{-7}$	$0,15 \cdot 10^{-8}$	$0,15 \cdot 10^{-8}$	$0,12 \cdot 10^{-9}$	$0,55 \cdot 10^{-8}$	$0,13 \cdot 10^{-8}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	1,2	
		70	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$0,5 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$0,85 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$0,88 \cdot 10^{-8}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$		7	
	силикагелевая насадка КСК-2,5 или КСК-2*	10	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$0,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$0,37 \cdot 10^{-7}$	$0,53 \cdot 10^{-6}$	$0,16 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	9	
		20	$0,65 \cdot 10^{-6}$	$0,33 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$0,75 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$		17	
		70	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-7}$	$0,83 \cdot 10^{-5}$		48	
	силикагелевая насадка КСМ-6П	10	$0,9 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$0,94 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	30	
		20	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$0,74 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$0,85 \cdot 10^{-5}$		47	
		70	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$0,86 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$0,42 \cdot 10^{-5}$		73	

при радиоллизе C_2H_6 , так и смеси $C_2H_6-O_2$ приводит к тем же выходам продуктов реакции (табл. 3), что и при первом облучении.

Таблица 3

Значения радиационно-химических выходов продуктов, полученные при гомогенном и гетерогенном радиоллизе C_2H_6 и смеси $C_2H_6-O_2$

Реакция	Заполнение реактора	Радиационно-химический выход, G, молек/100 эВ									
		H_2	C_2H_4	CO	CO_2	CH_3CHO	C_2H_4	$\muзо-C_4H_{10}$	$n-C_4H_{10}$	CH_4	C_2H_5OH
$C_2H_6-O_2$	незаполненный	3,36	1,34	—	—	0,33	0,03	0,21	0,315	0,23	0,42
	силикагелевая насадка КСК-2,5 или КСК-2	20	147	714	294	2,52	13,2	1,47	9,8	6,3	0,12
	силикагелевая насадка КСМ-6П	168	231	714	754	0,33	13,2	0,79	2	6,3	—
C_2H_6	незаполненный	6,1	0,47	—	—	—	0,47	0,04	1,67	0,35	—
	силикагелевая насадка КСК-2,5 или КСК-2*	98	54	—	—	—	3,53	10,7	160	4,5	—
	силикагелевая насадка КСМ-6П	280	109	—	—	—	12,3	29	284	14,8	—

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что при облучении гетерогенных систем наблюдаются большие превращения этана и существенное возрастание выходов продуктов по сравнению с их выходами в гомогенных системах.

Очевидно, что высокие выходы продуктов и большие превращения этана не могут быть обеспечены только за счет энергии, поглощенной непосредственно в газовой фазе, а, видимо, являются результатом передачи энергии от твердого тела к адсорбированному веществу.

ՄԱԿԵՐԵՍԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆ ԷԹԱՆԻ ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՐՄԻԴԱՑՄԱՆ Ե ՔԱՑՔԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ջ. Մ. ԱԴԻԿԱՆՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ

Տարբեր մակնիշի սիլիկագելների ներկայությամբ էթանի և էթան-թթվածին խառնուրդի ռադիոլիզի ժամանակ դիտվել են էթանի խորը փոխարկումներ և արգասիքների ելքերի խիստ աճ: Յույց է տրված, որ նույն պայմաններում հոմոգեն ռադիոլիզի դեպքում փոխարկումներն աննշան են և արգասիքների ելքերը ցածր: Սա ասում է այն մասին, որ մակերեսի ներկայությամբ մեծանում է սիստեմի կողմից էներգիայի կլանումը և միաժամանակ փոխարկման էֆեկտիվությունը:

Յույց է տրված, որ թթվածինն ինտենսիվացնում է էթանի փոխարկումը, մեծացնելով նույնպես կրեկինգի արգասիք էթիլենի ելքը:

THE INFLUENCE OF SURFACE ON THE RADIOCHEMICAL OXIDATION AND DECOMPOSITION OF ETHANE

D. M. ADILKHANIAN and A. A. MANTASHIAN

Deep conversions of ethane and sharp increases in the yields of the products have been observed during the radiolysis of the mixture $C_2H_6 + C_2H_4 + O_2$ in the presence of different types of silica gel.

It has been shown that in the case of homogeneous radiolysis under similar conditions the conversions are insignificant and the yield of the products become low.

This is confirmed by the fact that the energy absorption by the system increases with a simultaneous increase in the conversion intensity in the presences of surface. It has been shown that oxygen affects the conversion of ethane and particularly increases the yield of the cracking product.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, Д. М. Адилханян Арм. хим. ж., 36, 279 (1983).
2. K. Jang, P. Mallo, J. Am. Chem. Soc., 81, 3507 (1959).
3. K. Jang, P. J. Gant, J. Phys. Chem., 65, 1861 (1961).
4. С. Е. Ермагов, Изв. АН Каз. СССР, сер. физ.-мат. наук, 4, 48 (1967).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 498—503 (1983 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.712.003

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЩЕЛОЧНОГО α -ГЛИНОЗЕМА СЕРНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

С. В. ГЕВОРКЯН, Д. Г. АСЛАНЯН, А. В. ГАРБУЗЯН
и Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 V 1982

Из гидроксида алюминия, полученного карбонизацией алюминатных растворов и содержащего 0,55—0,60% Na_2O , сернокислотной обработкой, 2-кратным прокаливанием и выщелачиванием водой получен низкощелочной α -глинозем с содержанием щелочи 0,03—0,10% Na_2O , плотностью 3,95—4,0 g/cm^3 и крупностью монозерен 3—10 μm .

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 10.

В настоящее время в СССР разработана и освоена технология получения шести марок неметаллургического глинозема [1]. Наиболее развито производство керамического глинозема, основные требования к которому изложены в ГОСТ 6912—72.