

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15+547.212+546.21

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И РАСПАД ЭТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОЩНОСТИ ДОЗЫ

Д. М. АДИЛХАНЫАН, А. А. МАНТАШЯН и Р. Г. АРШАКУНИ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 V 1987

Изучено влияние мощности дозы на радиолиз смеси $C_2H_6-O_2$ в присутствии силикагеля в широком интервале величин доз $D=0,5-120$ кГр. Установлено отсутствие влияния мощности дозы на радиационно-химические выходы продуктов (Gi) при больших дозах >20 кГр. В присутствии силикагеля в интервале $0,5-0,8$ кГр при мощностях доз $J=0,5, 1$ и 2 Гр.с⁻¹ обнаружен существенный рост Gi продуктов. В отсутствие кислорода этот эффект не наблюдается.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 5.

При облучении гетерогенных систем, содержащих органические и неорганические вещества в адсорбированном состоянии, ряд авторов [1—4] наблюдал увеличение выходов продуктов радиолиза адсорбированных веществ по сравнению с их выходами в отсутствие поверхности.

При радиолизе смесей CH_4-O_2 , $C_2H_6-O_2$, $CH_4-C_2H_6$ в присутствии силикагелей [5] были установлены резкое возрастание выходов продуктов по сравнению с их выходами в отсутствие поверхности и большие превращения исходного углеводорода. Это было объяснено возможностью передачи энергии от твердого тела к адсорбированному веществу.

Основной целью настоящего исследования является поиск оптимальных условий облучения с целью увеличения выходов продуктов. В данной работе изучалось влияние мощности дозы на гетерогенный радиолиз $C_2H_6-O_2$ в интервале доз $0,5-120$ кГр.

Методика эксперимента

Облучение этана и этана с кислородом при давлении $90,6$ кПа ($C_2H_6 : O_2 = 1 : 1$) осуществлялось в цилиндрических ампулах из молибденового стекла объемом $40-45$ см³. Образцы облучались при комнатной температуре в статических условиях. Облучение производилось при мощностях доз $J=0,5, 1, 2$ Гр⁻¹ с помощью γ -излучения Co^{60} . Ошибки измерения по определению дозы, а также неравномерности дозного поля по толщине образца и падения дозы облучения вдоль образца не превышают 10%.

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

При вычислении G_i принималось, что относительные тормозные способности C_2H_6 и O_2 равны соответственно $\Sigma_1=1,26$; $\Sigma_2=1,11$. Средняя ошибка в определении G_i не превышала $\pm 10\%$.

В качестве насадки использовали силикагель КСМ-5.

Перед облучением исследуемые образцы прокаливали на воздухе в течение 5 ч при 773 К. Затем ампулы с силикагелем подвергались вакуумной тренировке при 773 К и 0,13 Па в течение 5 ч. Десорбция продуктов радиолиза осуществлялась при 573 К в течение 10 ч.

Основные продукты реакции анализировались хроматографически на колонках, заполненных полисорбом-1 и молекулярными ситами 5А. Методика эксперимента более подробно изложена в работе [5].

Экспериментальные данные и их обсуждение

Состав продуктов гетерогенного радиолиза смеси $C_2H_6-O_2$ изменяется в интервале доз 0,5—120 кГр ($C_2H_6 : O_2 = 1 : 1$).

При малых дозах (0,5—1 кГр) радиационно-химическое окисление этана приводит к образованию следующих продуктов: H_2 , C_2H_4 , CO_2 , H_2O , CO , CH_4 . Образование CO наблюдается в количествах, существенно не отличающихся от величины $3 \cdot 10^{-7}$ моль/см³, полученной на необлученном силикагеле. С ростом дозы, помимо указанных продуктов, наблюдается образование CH_3CHO , C_3H_8 , *изо*- C_4H_{10} , *н*- C_4H_{10} .

Сравнение экспериментальных данных по радиолизу смеси $C_2H_6-O_2$ в присутствии силикагеля ($J=0,67$ Гр·с⁻¹ [5]) с полученными в настоящей работе ($J=2,28$ Гр·с⁻¹) показывает, что в интервале 20—120 кГр радиационно-химические выходы продуктов остаются постоянными (табл., рис. 1).

Таблица

Радиационно-химические выходы продуктов, полученные при гетерогенном радиолизе C_2H_6 и смеси $C_2H_6-O_2$ при различных мощностях доз в интервале доз 0,5—120 кГр

Реакция	D , кГр	Радиационно-химический выход, G_i , молек/100 эв				Литература	
		H_2	C_2H_4	CO_2	CH_4		
$C_2H_6-O_2$	Гомогенный радиолиз		3,36	1,34	—	0,23	[5]
	Гетерогенный радиолиз:						
	$J=0,67$ Гр·с ⁻¹	>20	168	231	754	6,3	[5]
	$J=2,28$ Гр·с ⁻¹						
C_2H_6	$J=1$ Гр·с ⁻¹	0,8	$5,5 \cdot 10^2$	$1,04 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^4$	26,7	
	$J=2$ Гр·с ⁻¹	0,9	$4,7 \cdot 10^2$	$8,4 \cdot 10^2$			
		1,5			$5,6 \cdot 10^3$		
	$J=0,67$ Гр·с ⁻¹	>20	280	109			
	$J=1$ Гр·с ⁻¹	0,5	$1,2 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^2$			

На рис. 2—4 приведены кривые накопления продуктов реакции и расходования этана при радиоллизе смесей $C_2H_6-O_2$ и C_2H_6 в присутствии силикагеля в интервале доз 0,5—1,5 кГр при мощностях доз $J=0,5, 1$ и $2 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$. Из данных рис. 1—3 и табл. видно, что при гетерогенном окислении этана в узком интервале величин доз 0,5—1 кГр наблюдается отклонение от линейного закона накопления продуктов C_2H_4, CO_2, H_2, CH_4 .

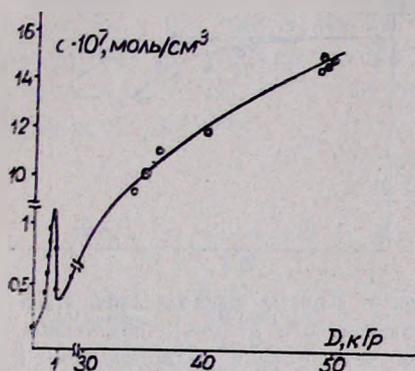


Рис. 1. Кривая накопления этилена в зависимости от дозы, полученная при гетерогенном радиоллизе смеси $C_2H_6-O_2, \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$: ● — при $J=1$, ○ — при $J=2,28$, ⊙ — при $J=0,67$.

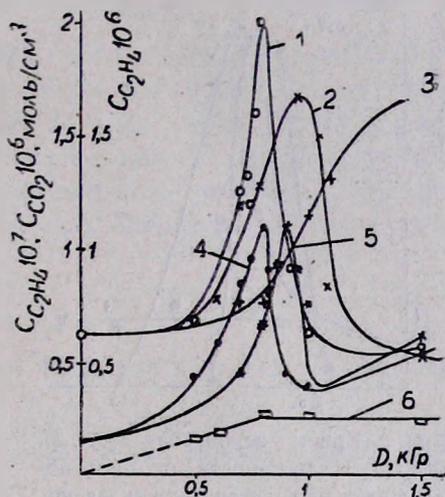


Рис. 2. Кривые накопления CO_2 (1, 2, 3), C_2H_4 (4, 5) в зависимости от дозы, полученные при гетерогенном радиоллизе смеси $C_2H_6-O_2$ ($C_{C_2H_6} \cdot 10^7 \text{ моль/см}^3$): 1, 4 -- при $J=1 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$; 2 — при $J=0,5 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$; 3, 5 -- при $J=2 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$; 6 — кинетическая кривая накопления C_2H_4 , радиоллиз C_2H_6 при $J=1 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$ ($C_{C_2H_4} \cdot 10^6 \text{ моль/см}^3$).

С ростом величины дозы при различных мощностях ее ($J=0,5, 1$ и $2 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$) наблюдается резкий рост выходов продуктов реакции, которые в области 0,8—0,9 кГр достигают максимума. Затем наблюдается резкое уменьшение выходов до величин, близких к полученным на необлученном силикагеле.

Величина радиационно-химического выхода этилена, соответствующая максимуму накопления ($D=0,8 \text{ кГр}$), равна $1 \cdot 10^3 \text{ молек/100 эВ}$, что превосходит величину $G_{C_2H_4} = 231 \text{ молек/100 эВ}$, полученную при больших дозах ($D > 20 \text{ кГр}$), в 4,3 раза.

Таким образом, облучение гетерогенных систем $C_2H_6-O_2$ дозами $D=1 \text{ кГр}$ ($J=1 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$) не приводит к заметному образованию продуктов. Это наблюдается и при $J=0,5$ и $2 \text{ Гр}\cdot\text{с}^{-1}$. Следует отметить отсутствие такого эффекта при изучении гетерогенного радиолиза этана в отсутствие кислорода.

С целью выявления роли силикагеля в процессе радиационно-химического окисления этана рассчитывали выходы продуктов (табл.),

отнесенные к энергии, поглощенной смесью $C_2H_6-O_2$ в соответствии с ее электронной долей. Сравнение радиационно-химических выходов с ее электронными долями. Сравнение радиационно-химических выходов продуктов гомогенного радиолитического разложения $C_2H_6-O_2$, C_2H_6 и гетерогенного радиолитического разложения $C_2H_6-O_2$, C_2H_6 при $D > 20$ кГр с выходами, полученными при $D = 0,5-0,8$ кГр, показывает, что в присутствии твердой поверхности при малых дозах (рис. 1, табл.) выходы продуктов увеличиваются.

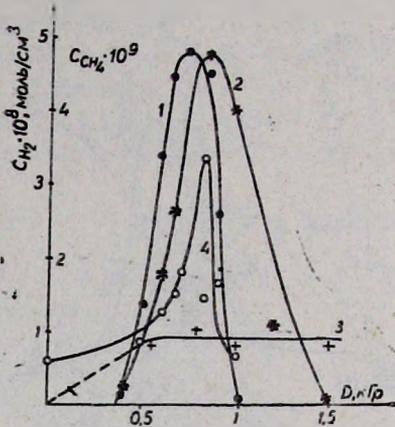


Рис. 3. Кривые накопления H_2 (1, 2), CH_4 (4) в зависимости от дозы, полученные при гетерогенном радиолитическом разложении смеси $C_2H_6-O_2$, $Гр \cdot c^{-1}$: 1, 4 — при $J=1$, 2 — при $J=2$, 3 — кинетическая кривая накопления H_2 , радиолитическое разложение C_2H_6 при $J=1$ $Гр \cdot c^{-1}$.

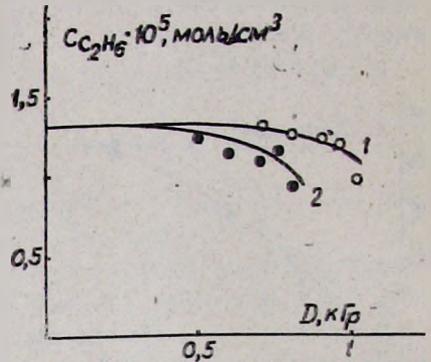


Рис. 4. Кривые расходования этана в зависимости от дозы, полученные при гетерогенном радиолитическом разложении смеси $C_2H_6-O_2$, $Гр \cdot c^{-1}$: 1 — при $J=2$, 2 — при $J=1$.

Для выяснения роли твердой поверхности эксперименты по гетерогенному радиолитическому разложению ($J=1, 2$ $Гр \cdot c^{-1}$) смеси $C_2H_6-O_2$ проводились с добавками CO_2 и CO , C_2H_4 . Результаты показали, что в области $0,5-1,5$ кГр добавки не влияют на выход продуктов реакции.

ՄԱԿԵՐԵՄԻ ԱԶԻՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԹԱՆԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԵՎ ՌԱԴԻԱՑԻՈՆ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ ԿՈՋԱՅԻ ՏԱՐԲԵՐ ԸՋՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԵՊՔՈՒՄ

Ջ. Մ. ԱԴԻԱՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Ռ. Գ. ԱՐՇԱԿՈՒՆԻ

Ուսումնասիրված է դոզայի հզորության ազդեցությունը $C_2H_6-O_2$ խառնուրդի հետերոգեն ռադիոլիզի վրա դոզայի լայն տիրույթում: Հաստատված է վերջինիս բացակայությունը խառնուրդի ռադիոլիզի արգասիքների ռադիացիոն-քիմիական ելքերի G -ի վրա մեծ դոզայի դեպքում:

Միլիկազելի ներկայությամբ C_2H_6 ռադիացիոն օքսիդացման դեպքում դոզայի նեղ տիրույթում հայտնաբերված է արգասիքների G -ի էական աճ: Թթվածնի բացակայության դեպքում C_2H_6 հետերոգեն ռադիոլիզի ժամանակ այդ էֆեկտը չի նկատվել:

Ցույց է տրված, որ պինդ մակերեսը ավելի էֆեկտիվ ազդեցություն է գործում էթանի ռադիացիոն օքսիդացման պրոցեսի վրա փոքր դոզաների դեպքում:

A STUDY OF SURFACE INFLUENCE ON RADIATION-CHEMICAL OXIDATION AND ETHANE DECOMPOSITION DEPENDING ON DOSE INTENSITY

D. M. ADILKHANIAN, A. H. MANTASHIAN and R. G. ARSHAKOUNI

The influence of dose intensity on heterogenous radiolysis of $C_2H_6-O_2$ mixture has been studied over a wide range of doses ($D = 0,5-120$ kgr). An absence of dose intensity influence on products output (G_i) for high doses has been established. In the presence of silikagel over $0,5-0,8$ kgr range of doses and dose intensity $J = 0,5; 1; 2$ a considerable rise of G_i has been detected. This effect is not observed in oxygen absence.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гирибов А. А., Меликзиде М. М., Бакиров М. Я., Рамазанова М. Х. — ХВЭ, 1982, т. 16, № 2, с. 130.
2. Крылови З. Д., Долин П. И. — Кин. и кат., 1966, т. 7, № 6, с. 977.
3. Кекельбергс Р., Крунк А., Френе А. — Катализ. Новые физические методы исследования. М., Мир, 1964.
4. Jorjien G. R., Willard J. E. — J. Phys. Chem., 1972, v, 76, № 22, p. 3158.
5. Адилахян Д. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 491.

Армянский химический журнал, т. 41, № 12, стр. 741—747 (1988 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.2+541.183

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КАРБОНИЗАЦИИ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ АМОРФНОГО ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ

Г. Ш. ОВСЕПЯН и С. М. МОСИКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 IV 1987

Сравнительным хроматографическим исследованием карбонизированных форм аморфного гидрометасиликата кальция (содержание $CaCO_3 \sim 34, 45$ и 57 масс.%) показано, что наиболее эффективным адсорбентом для тонкослойной хроматографии является карбонизированный гидрометасиликат кальция, содержащий ~ 45 масс.% $CaCO_3$.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Карбонизация аморфного гидрометасиликата кальция дает возможность получать карбонат-силикатные материалы, которые по своим адсорбционно-структурным характеристикам отвечают требо-