

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

УДК 541.18 + 541.362 + 541.124.16 + 542.92

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
СИЛИКАГЕЛЯ**

**Г. Г. ГРИГОРЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН, М. Р. ТОВМАСЯН и А. А. МХИТАРЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 19 III 1999

Изучено влияние статического высокого давления (ВД) и упруговолновой обработки на адсорбционные и каталитические свойства силикагеля (СГ). Исследовано также влияние обработки на теплоту адсорбции воды и пропаргилового спирта (ПС). Установлено, что обработка вышеуказанным способом влияет на активность и селективность СГ в каталитических превращениях диметилэтинилкарбинола (ДМЭК).

Рис. 1, табл. 1, библиографических ссылок 10.

Некоторые сведения о влиянии высокого давления (таблетирование), а также обработки твердых катализаторов ударными волнами на их структуру и активность приведены в работах [1-3]. В работе [1] указано на изменение кислотных свойств поверхности системы  $MnO-Cr_2O_3$ . Прессованная под давлением  $29 \cdot 10^3$  МПа смесь  $CuO-Al_2O_3-UO_3$  катализирует бескислотную этерификацию спиртов [2]. В случае чистых оксидов  $TiO_2.MnO$  повышается их каталитическая активность по отношению к окислению  $CO$  [3]. В последние годы широкое распространение нашло сочетание высокого давления с деформацией сдвига (ВД+ДС), приводящего в некоторых случаях к взрыву [4-7]. Ениколопян с сотр. показал, что взрыв является следствием потери механической устойчивости сжимаемой таблетки и характеризуется рядом критических параметров (давления, толщины, диаметра таблетки и др. [5-7]. Взрыв можно вызвать либо одноосным сжатием, либо сочетанием его с деформацией сдвига (при критическом угле поворота наковален), либо резким сбросом давления. Иногда введением в систему

некоторых добавок удается значительно варьировать критическими параметрами взрыва. Ими установлено, что при механическом взрыве в системе генерируются упругие волны, которые приводят к различным физико-химическим превращениям в исследуемом веществе.

Цель настоящего исследования - изучение влияния упруговолновой обработки силикагеля на его некоторые каталитические свойства. В качестве силикагеля был выбран образец, синтезированный Армянским филиалом ИРЕА "РЕАХРОМ", имеющий следующие текстурные параметры:  $S_{уд} = 1,8 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \text{ кг}^{-1}$ , объем пор –  $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ , средний диаметр пор – 250 Å, насыпной вес –  $4,26 \cdot 10^2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ .

Влияние обработки на каталитические свойства силикагеля исследовано на примере хорошо изученных каталитических превращений ДМЭК [8-10].

### Экспериментальная часть

Обработка силикагеля производилась на установке типа "наковален Бриджмена". На нижнюю наковальню ставилась резиновая шайба с образцом грубоизмельченного СГ, и система сжималась прессом с усилием до 40 т. Резиновая шайба ставилась с целью сохранения вещества от выброса после взрыва.

Сжатие до 2,5 ГПа не приводило к взрыву. Образовывалась сильно напряженная стекловидная масса с системой экваториальных трещин. Взрыв происходил, если до спрессования к образцам добавляли каплю воды. Все образцы до калориметрических исследований подвергались термовакуумной обработке при 773°К в течение 3 ч ( $10^{-4} \text{ Торр}$ ). Теплота адсорбции воды и пропаргильового спирта (ПС) определялась на приборе "ДАК-1-1" типа Кальве при 303 К с навеской  $(0,2-0,3) \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ . Каталитические превращения ДМЭК изучались на микрокаталитической установке проточного типа, с объемной скоростью газа-носителя He  $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$  и соотношением He/ДМЕК 78:1 и  $m_{кт} = 1,003 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ . Время контакта  $t=6 \text{ с}$ .

### Результаты и их обсуждение

Результаты по определению теплоты адсорбции воды и ПС на СГ трех образцов: необработанный (1-эталон), прессованный под давлением 2,5 ГПа (2) и обработанный взрывом (3) в зависимости от величины заполнения поверхности ( $\alpha$ ) приведены на рис. (а и б). Из рис. (а) следует, что с увеличением заполнения поверхности теплота адсорбции воды на частично дегидроксилированном образце убывает, что указывает на энергетическую неоднородность поверхности. Высокие значения

теплот адсорбции при малых заполнениях показывают, что, с одной стороны, имеет место хемосорбция, с другой – она происходит на самых активных центрах поверхности ( $Q_{адс}=125 \text{ кДж моль}^{-1}$  при  $\alpha=0,5 \cdot 10^{17} \text{ молекул м}^{-2}$ ). Такими центрами могут являться напряженные силоксановые мостики, разрыв которых с образованием двух гидроксильных групп приводит к выделению большого количества теплоты, что и наблюдается. Увеличение величины заполнения (например, при  $\alpha=3 \cdot 10^{17} \text{ молекул м}^{-2}$ ) приводит к уменьшению  $Q_{адс}$  до  $54,34 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Такой спад  $Q_{адс}$  связан с уменьшением концентрации напряженных силоксановых мостиков на поверхности. Дальнейшее увеличение заполнения приводит к адсорбции через водородные связи, т.к. теплота адсорбции снижается до значений, характерных для адсорбции с образованием водородных связей.

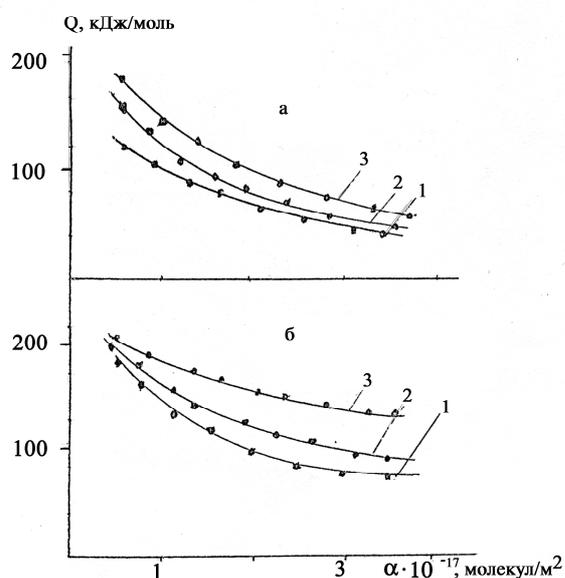


Рис. Зависимость  $Q_{адс}$  воды (а) и ПС (б) от величины заполнения поверхности силикагеля: 1 – исходный образец (эталон); 2 – прессованный под давлением 2,5 ГПа; 3 – обработанный взрывом под давлением 2,5 ГПа.

Прессованные образцы СГ (обр.2) более активны к адсорбции,  $Q_{адс}$  воды во всем исследованном интервале больше и убывает с увеличением заполнения. Это можно объяснить тем, что при больших давлениях напряженность поверхности увеличивается. В напряженных участках могут также образовываться новые активные центры в виде дефектов в структуре СГ. В пользу этого предположения указывает тот факт, что значения  $Q_{адс}$  на поверхности СГ образца 3 еще больше. У образца 3 даже при высоких заполнениях  $Q_{адс}$  больше, что говорит о том, что

после взрыва образуются новые центры, обладающие большей энергией. Такими центрами могут быть как структурные дефекты, так и валентно-ненасыщенные атомы кремния на поверхности. На этих центрах происходит адсорбция первых порций паров воды, снимая напряженность поверхности, и чем меньше заполнение, тем больше разница в  $Q_{адс}$ , а с увеличением заполнения  $Q_{адс}$  всех образцов убывает и стремится, по всей вероятности, к теплоте адсорбции за счет образования водородных связей.

Анализ кривых теплоты адсорбции воды и ПС (рис.) показывает, что вода и ПС при малых заполнениях адсорбируются по разным механизмам на обработанных и необработанных поверхностях. Так, при малых заполнениях  $Q_{адс}$  ПС для обработанных и необработанных образцов имеет примерно одинаковые значения, следовательно, адсорбция происходит на одних и тех же активных центрах.

С увеличением заполнения кривые  $Q_{адс}$  ПС расходятся и их значения остаются высокими для образцов, подвергнутых обработке. Это указывает на то, что, по всей вероятности, либо меняется механизм адсорбции, либо на поверхностях обработанных образцов увеличивается концентрация активных центров. Такими центрами могут быть силоксановые группы, на которых и происходит хемосорбция с образованием поверхностных эфирных соединений [9].

Естественно полагать, что изменение адсорбционных свойств должно отражаться на каталитических свойствах изученных образцов. Для выяснения влияния обработки СГ на его каталитическую активность были исследованы каталитические превращения ДМЭК, в которых СГ проявляет определенную активность [8-13].

Результаты каталитических превращений ДМЭК после 2 ч работы образцов силикагелей приведены в таблице. Изучаемый образец СГ не обладает высокой активностью. Конверсия ДМЭК составила 23%, селективность катализатора по дегидратации с образованием изопропенилацетилена составила 84%, а по ацетону (направление расщепление) – 15%. Образец не проявил активности по изомеризации ДМЭК. Обработка образца ВД+ДС без взрыва приводит к увеличению активности СГ. Конверсия ДМЭК достигает 42%, но селективность по изопропенилацетилену и ацетону уменьшается до 54 и 10%, соответственно; при этом появилось новое направление в превращениях ДМЭК – изомеризация с образованием Я-метилкротонового альдегида.

Активность образца увеличивается после обработки СГ ВД со взрывом (конверсия ДМЭК 67%), при этом селективность по направлению изомеризации увеличивается, достигая 70%.

Сравнивая результаты наших предыдущих работ [8-10] по кислотным центрам некоторых оксидных катализаторов с данными

каталитических превращений ДМЭК на СГ, можно предположить, что упруговолновая обработка СГ меняет концентрацию и характер кислотно-основных центров поверхности, в частности, увеличивает кислотность поверхности, приводящий к изомеризации ДМЭК.

Таблица

**Каталитические превращения ДМЭК после 2 ч работы катализатора**

|                | Конверсия ДМЭК, % | Селективность, % |               |                |
|----------------|-------------------|------------------|---------------|----------------|
|                |                   | по изомериз.     | по расщеплен. | по дегидратац. |
| Необр. СГ      | 23,5              | —                | 15            | 85             |
| Обр.ВД без вз. | 42,8              | 33               | 10            | 54             |
| Обр. со взрыв. | 67                | 70               | 12            | 17             |

**ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ԱԴՍՈՐՔՅՈՒՆ ԵՎ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Ռ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է մեծ ճնշումների և տեղաշարժի հետևանքով պայթման պայմաններում էթալոնային և նշված ձևով մշակված սիլիկագելի նմուշների ադսորբցիոն և կատալիտիկ ակտիվությունը: Որոշված են ջրի և պրոպարգիլ սպիրտի ադսորբման ջերմությունները տարբեր նմուշների վրա: Ցույց է տրված նաև, որ սիլիկագելի նմուշների վերոհիշյալ եղանակով ֆիզիկամեխանիկական մշակման ազդեցությունը դիմեթիլէթինիլպրոպիլի կատալիտիկ փոխարկումներում առավել ընտրողական է դառնում:

**MECHANICAL TREATMENT ACTION ON SILICAGEL CATALYTIC AND ADSORPTION PROPERTIES**

**G. G. GRIGORYAN, N. M. BEYLERYAN, M. R. TOVMASSYAN and H. H. MKHITARYAN**

The static high pressure and elastic treating action on the adsorption and catalytic properties of silicagel (SG) has been studied. It has been studied also the action treating on the adsorption heat of water and propargyl alcohol on SG. It has been established that this mode of SG treating brings to its selective action as catalysis which has been shown in the case of dimethylethynylcarbinol catalytic transformations.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Гоникберг М.Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., Химия, 1969.
- [2] *Иванников П.А.* // ЖОХ, 1939, т. 9, №2, с. 176.
- [3] *Бацанов С.С., Боресков Г.К., Гридосова Г.В., Катер И.Л., Кефелли Л.М., Кудинов В.М., Моли В.М., Сазонова И.С.* // Кинетика и катализ, 1967, т. 8, вып. 6, с. 1348.
- [4] *Ярославский М.А.* Реологический взрыв. М., Наука, 1962, с. 193.
- [5] *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.Н.* // ДАН СССР, 1986, т. 288, №3, с. 667.
- [6] *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.Н., Хзарджян А.А.* // ДАН СССР, 1987, т.292, №4, с. 887.
- [7] *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А.* // ДАН СССР, 1989, т. 309, №2, с. 384
- [8] *Григорян Г.Г., Мушегян А.В., Хачатурян К.Э.* // Химия и хим. технология, Межвуз. сб. научн. тр. ЕГУ, Ереван, 1982, с. 76.
- [9] *Григорян Г.Г., Мушегян А.В.* // Химия и хим. технология, Межвуз. сб. науч. тр. ЕГУ, Ереван, 1982, с.84.
- [10] *Бейлерян Н.М., Григорян Г.Г., Товмасын М.Р.* // Уч. зап. ЕГУ, 1987, №1, с.156.