

К вопросу о применении радиоактивных катализаторов в процессе дегидратации спиртов

ВИКТ. И. СПИЦЫН, И. Е. МИХАЙЛЕНКО

УДК 541.128.3:553.76

Показана возможность влияния радиоактивного излучения на каталитические процессы. Введение в катализатор радиоактивных добавок существенно изменяет скорость и величину кажущейся энергии активации происходящего процесса, а в некоторых случаях и направление гетерогенно-каталитических реакций. Показано, что радиоактивное излучение качественно изменяет катализатор, а также существенно влияет на адсорбированный слой молекул на поверхности катализатора, вызывая их поляризацию, величина которой зависит от структуры реагирующей молекулы.

Работы по изучению свойств радиоактивных катализаторов проводятся в Советском Союзе с 1957 г. [1, 2]. Основные результаты исследований освещены в обзорах [3—8]. Из работ, выполнившихся позднее в других странах, можно отметить исследования, проводившиеся в Ок-Риджской национальной лаборатории США [9—12], во Франции [13] и в Иллинойском университете США.

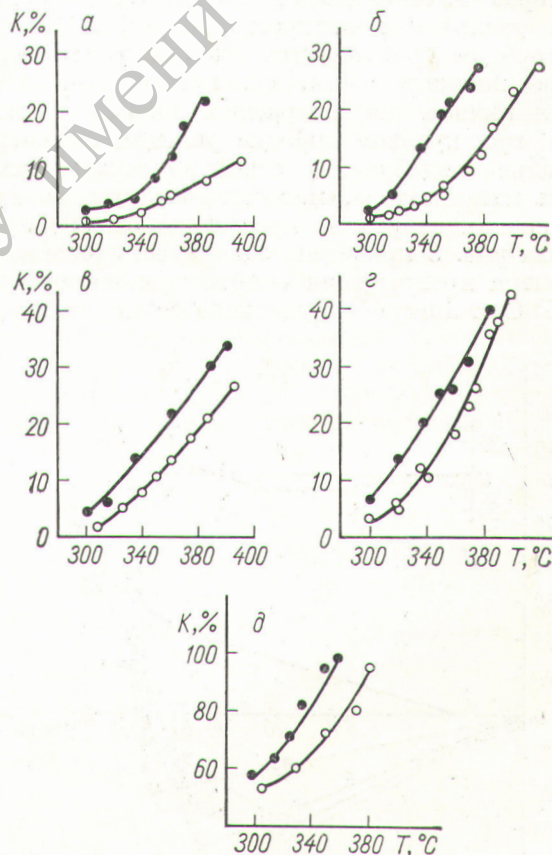
В настоящей работе подробно исследована реакция дегидратации спиртов над радиоактивными катализаторами различного состава (сульфат магния с радиоактивным изотопом S^{35} [14, 15], трикальцийфосфат с радиоактивными изотопами Ca^{45} и P^{32} [16], окись алюминия с различными добавками [17]). Радиоактивные катализаторы приготавливались путем введения радиоактивного изотопа при химической реакции исходных реагентов, а также облучением готового образца катализатора на ядерном реакторе.

На рис. 1 приведена зависимость выхода олефина — продукта реакции дегидратации спиртов — от температуры на сульфатно-магнелиевом катализаторе, содержащем радиоактивный изотоп S^{35} [$E(\beta)_{\max} = 0,167 \text{ Мэв}$]. Изученный катализатор имел удельную активность $\sim 100 \text{ мкюри/г}$. Увеличение степени превращения при 350°C равно: для *n*-амилового спирта 200%; *n*-гексилового 121%; *n*-децилового 42%; *n*-додецилового 26%; полное превращение циклогексанола наступает при температуре на 40°C ниже.

На рис. 2 показана зависимость выхода пропилена от температуры на трикальцийфосфатном катализаторе с радиоактивными изотопами Ca^{45} [$E(\beta)_{\max} = 0,255 \text{ Мэв}$] и P^{32} [$E(\beta)_{\max} =$

$= 1,70 \text{ Мэв}$]. Для двух примененных изотопов увеличение степени превращения составляет 400 и 700% соответственно. Из рис. 1 и 2 следует, что снижение оптимальной температуры для данного процесса может достигать $100\text{—}120^\circ \text{C}$.

Авторы подробно изучили зависимость дегидратации спиртов различного строения на сульфатно-магнелиевом катализаторе от количества введенного радиоактивного изотопа. Сульфат магния готовился по методике, описанной в работе [5], и содержал 0,95% воды, что соответствует составу $\text{MgSO}_4 \cdot 0,06\text{H}_2\text{O}$. Удель-



Р и с. 1. Зависимость степени превращения спирта К от температуры над радиоактивным MgSO_4 :

а — *n*-амиловый спирт; б — *n*-гексильовый спирт; в — *n*-дециловый спирт; г — *n*-додециловый спирт; д — циклогексанол; ○ — нерадиоактивный; ● — радиоактивный MgSO_4 , активность 103—105 мкюри/г.

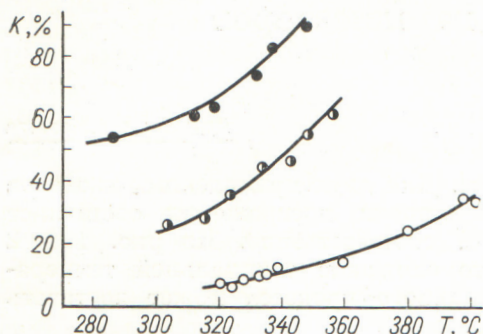


Рис. 2. Зависимость K от температуры над радиоактивным катализатором состава $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

○ — нерадиоактивный; ● — радиоактивный по кальцию, активность 58,1 мкюри/г; ● — радиоактивный по фосфору, активность 52,2 мкюри/г.

ная радиоактивность исследованных катализаторов изменялась от 15 до 160 мкюри/г. Их удельная поверхность, определенная по адсорбции криптона или воздуха при температуре жидкого азота, составляла 4–7 м²/г. Для вычисления кажущейся энергии активации при нулевом порядке реакции были специально подобраны условия на нерадиоактивном катализаторе, при которых степень превращения спирта не превышала бы 30%.

На рис. 3 приведена зависимость изменения степени превращения спирта при температуре 375° С от логарифма удельной радиоактивности

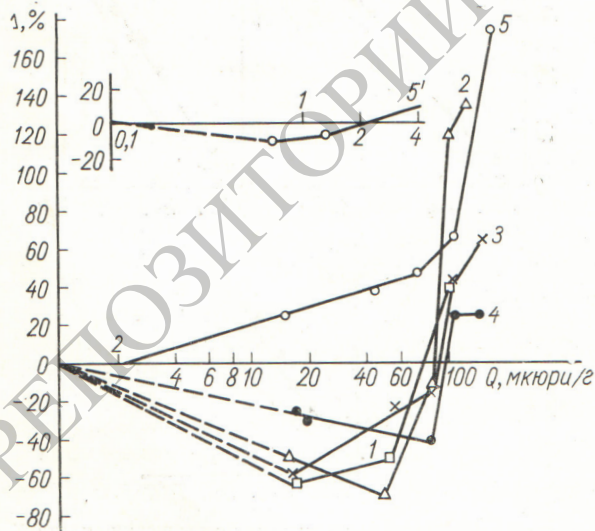
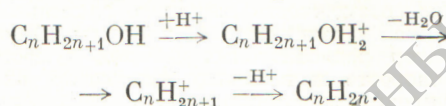


Рис. 3. Зависимость изменения степени превращения спирта от удельной радиоактивности сульфата магния Q при температуре 375° С:

1 — *n*-амиловый спирт; 2 — *n*-гексильовый спирт; 3 — *n*-дециловый спирт; 4 — *n*-додециловый спирт; 5 — циклогексанол.

катализатора. Появление минимума на этих кривых можно объяснить сменой лимитирующей стадии процесса, идущего на поверхности радиоактивного катализатора. Наиболее вероятным нужно считать карбониево-ионный механизм реакции дегидратации спиртов



В результате излучения β -частиц препарат MgSO_4 заряжается положительно. По этой причине усиливается адсорбция молекул спирта

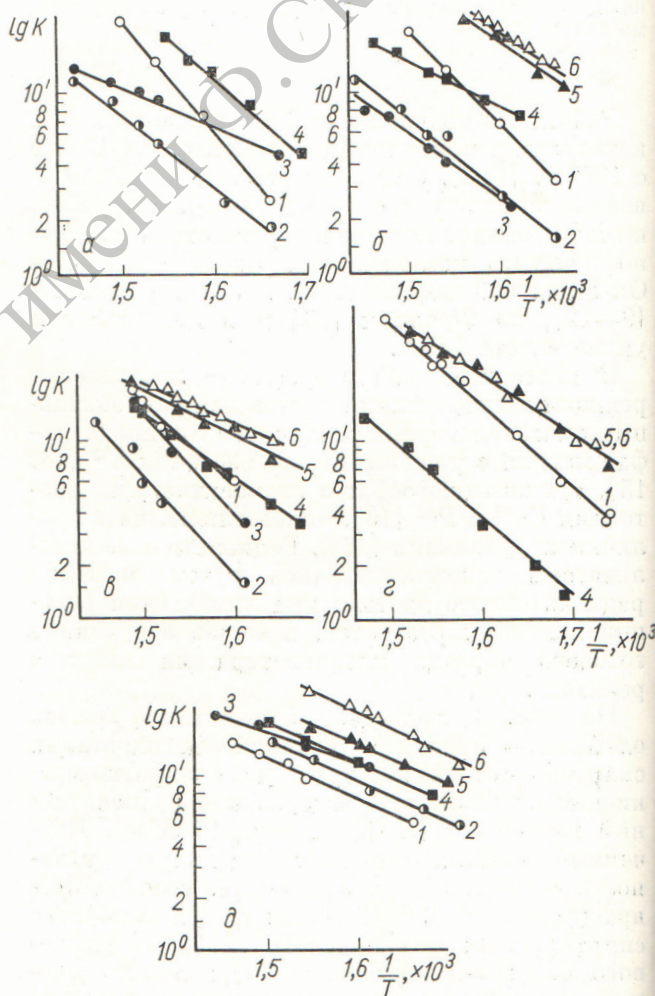


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры:

a — *n*-амиловый спирт; *б* — *n*-гексильовый спирт; *в* — *n*-дециловый спирт; *г* — *n*-додециловый спирт; *д* — циклогексанол. Катализатор: MgSO_4 ; 1 — нерадиоактивный; 2 — 15–16 мкюри/г; 3 — 45–54 мкюри/г; 4 — 73–86 мкюри/г; 5 — 103–105 мкюри/г; 6 — 130–160 мкюри/г.

на поверхности катализатора и облегчается их протонизация. Следующая стадия реакции — отщепление молекулы воды — идет медленнее, что и наблюдалось для катализаторов с малой удельной активностью. При большой удельной радиоактивности сульфата магния усиливается поляризация адсорбированных промежуточных продуктов и увеличивается дегидратация иона ROH_2^+ . Очевидно, по этой причине в области удельной радиоактивности 80—100 мкюри/г для всех изученных алифатических спиртов наблюдается резкое увеличение скорости дегидратации на радиоактивном сульфате магния. Дальнейшее повышение удельной радиоактивности катализатора до 120—160 мкюри/г уже не вызывает такого резкого повышения каталитической активности, а в случае *n*-додеканола она становится постоянной. Это можно было бы объяснить некоторым равновесием, достигаемым в двух рассмотренных стадиях процесса дегидратации спирта. При дегидратации циклогексанола минимум каталитической активности MgSO_4 обнаружен для катализатора с удельной активностью 0,7 мкюри/г (см. кривую 5' на рис. 3).

В случае алифатических спиртов область повышенной каталитической активности MgSO_4 находится в интервале 80—160 мкюри/г, для циклогексанола ее границы значительно шире (2,5—160 мкюри/г). Это явление, очевидно, можно объяснить различной ориентацией молекул спирта на поверхности катализатора [18, 19] и большей поляризацией циклических молекул по сравнению с молекулами алифатических спиртов.

Данные, приведенные на рис. 4, иллюстрируют возможность вычисления энергии активации каталитического процесса для всех изученных спиртов при различной удельной радиоактивности MgSO_4 по уравнению Аррениуса.

На рис. 5 показана зависимость кажущейся энергии активации E_K от удельной радиоактивности MgSO_4 для каждого изученного спирта. По мере возрастания числа углеродных атомов в цепи алифатического спирта E_K процесса дегидратации над нерадиоактивным MgSO_4 падает и становится наименьшей величиной для *n*-додеканола. Циклогексанол в соответствии со своей структурой характеризуется еще меньшей величиной E_K .

В большинстве случаев с увеличением содержания введенного радиоактивного изотопа величина E_K уменьшается. Довольно простая зависимость E_K от количества введенного радио-

активного изотопа наблюдается только для циклогексанола, у которого с повышением удельной радиоактивности E_K медленно уменьшается и затем остается постоянной. Это вполне совпадает с данными, полученными на катализаторах состава $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

Для алифатических спиртов наблюдалась более сложная зависимость: в случае *n*-амилового и *n*-гексилового спиртов увеличение удельной радиоактивности MgSO_4 выше 100 мкюри/г приводит к некоторому повышению энергии активации, однако она остается ниже величины, соответствующей нерадиоактивному катализатору. Для *n*-децилового и *n*-додецилового спиртов при невысоких значениях удельной радиоактивности MgSO_4 наблюдается повышение E_K , которое сменяется понижением ее величины в области удельной радиоактивности 85—100 мкюри/г. На катализаторах с активностью 100—160 мкюри/г для всех спиртов E_K становится практически постоянной величиной, равной ~12—16 ккал/моль. Следует отметить, что в исследованном интервале температур выход олефина при дегидратации изученных алифатических спиртов уменьшается, несмотря на понижение величины E_K над радиоактивными катализаторами.

Наблюдаемая сложная зависимость величины энергии активации каталитического процесса от абсолютной радиоактивности катализатора указывает на изменения, происходящие в нем под действием излучения. Одновременно должно иметь место также и воздействие ионизирую-

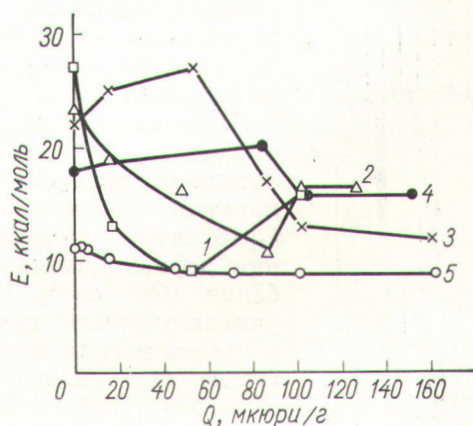


Рис. 5. Зависимость величины E_K процесса дегидратации спиртов от удельной радиоактивности катализатора Q :

1 — *n*-амиловый спирт; 2 — *n*-гексиловый спирт; 3 — *n*-дециловый спирт; 4 — *n*-додециловый спирт; 5 — циклогексанол.

щего излучения на адсорбированный слой молекул, вступающих в реакцию на поверхности катализатора.

Для более подробного изучения изменения структуры и состава сульфатных катализаторов были применены методы инфракрасной спектроскопии [20], ядерного магнитного резонанса и термографии [21]. Вначале были исследованы инфракрасные спектры образцов K_2SO_4 , получивших разную дозу радиации вследствие различной первоначальной удельной радиоактивности по S^{35} . В момент измерения препараты имели весьма слабую остаточную радиоактивность (0,01—0,02 мкюри/г).

На рис. 6 показаны инфракрасные спектры K_2SO_4 с первоначальной удельной радиоактивностью 3; 40; 50 и $9\frac{1}{4}$ мкюри/г. Доза, полученная образцами, достигала соответственно $6 \cdot 10^{19}$; $9 \cdot 10^{20}$; $1 \cdot 10^{21}$ и $2,2 \cdot 10^{22}$ эв/г. Спектры поглощения образцов, содержащих радиоактивные изотопы, отличаются расщеплением полосы поглощения валентного колебания ($1100 - 1200 \text{ см}^{-1}$) и увеличением интенсивности полосы поглощения при 1200 и 1000 см^{-1} . Такие изменения в SO_4 -группе могут быть связаны с возможным изменением заряда этой группы, а именно потерей одновалентного электрона и, следовательно, изменением суммарного электронного облака SO_4 -группы.

Исследование инфракрасных спектров высокорadioактивного сульфата магния показало небольшой сдвиг ($+10 \text{ см}^{-1}$) полосы поглощения деформационного колебания (687 см^{-1}). Следует учитывать, что кристаллы сульфата магния характеризуются более низкой сим-

трией, чем K_2SO_4 . Небольшие изменения в спектре радиоактивных образцов с более низкой симметрией обнаружить труднее. Есть все основания полагать, что ионы аномальной валентности (типа SO_3^-) образуются и в радиоактивных препаратах $MgSO_4$. Действительно, в радиоактивных образцах сульфатов второй группы Периодической системы Менделеева методом электронного парамагнитного резонанса [22] были также обнаружены ион-радикалы SO_3^- . Можно предположить, что повышение каталитической активности зависит от образования ионов аномальной валентности или ион-радикалов.

На примере реакции дегидратации различных спиртов было установлено, что при использовании одной порции катализатора (состав $MgSO_4 \times 0,06H_2O$) при температуре $300 - 400^\circ \text{C}$ в течение 2—3 ч наблюдается воспроизводимость результатов и сохраняется каталитическая активность. Однако после проведения серии опытов было замечено увеличение веса катализатора на 5—6% до $MgSO_4 \cdot 0,3 \div 0,4H_2O$. Поэтому представляло интерес изучить состав образующихся гидратов $MgSO_4$ и характер связи присоединяющейся воды. Для этого были применены методы термографии и протонного магнитного резонанса. Термографический анализ показал, что в процессе каталитической реакции образуются кристаллогидраты $MgSO_4$. Спектры, полученные методом ядерного магнитного резонанса, подтвердили, что вода, содержащаяся

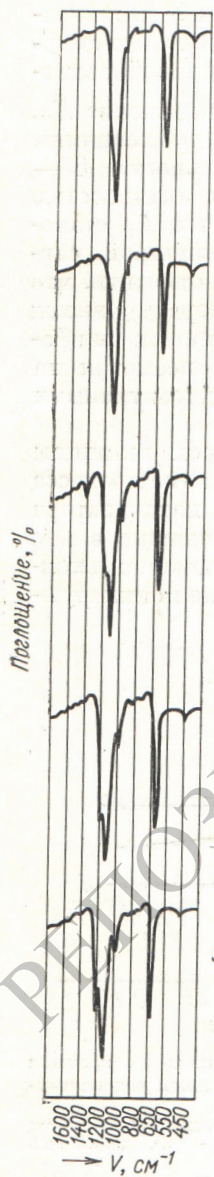


Рис. 6. Инфракрасные спектры поглощения образцов K_2SO_4 :

1 — нерадиоактивный, с первоначальной удельной активностью; 2 — 3 мкюри/г; 3 — 40,0 мкюри/г; 4 — 49,7 мкюри/г; 5 — 90,3 мкюри/г (V — волновое число).

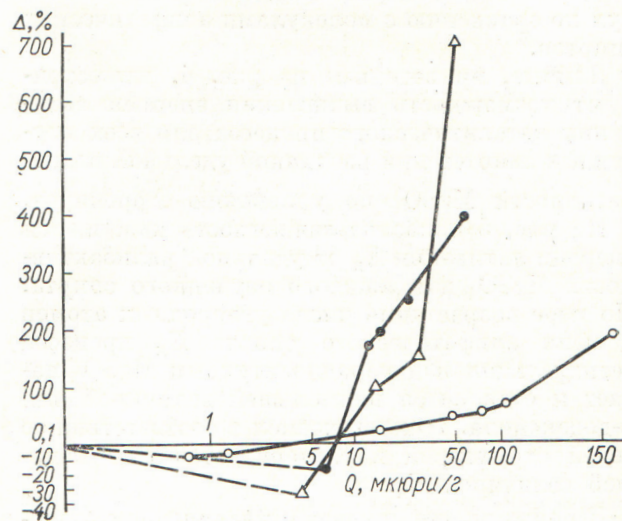


Рис. 7. Изменение степени превращения циклогексанола и изопропилового спирта на радиоактивных катализаторах:

○ — $MgSO_4$; ● — $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$; △ — $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$.

в отработанном сульфатно-магниево-катализаторе, имеет не адсорбционный, а кристаллогидратный характер. Гидроксильные группы в отработанном катализаторе не обнаружены. Нагревание приготовленного для работы катализатора при 800° С вызывает резкое снижение каталитической активности. Таким образом, очень важно знать количество и характер связи воды в сульфатно-магниево-катализаторе.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

При малых абсолютных активностях образцов катализаторов более эффективны изотопы с малой энергией излучения. Однако при высоких поглощенных дозах абсолютный выход продуктов реакции резко возрастает на катализаторах с радиоактивными изотопами, обладающими большой энергией излучения (рис. 7).

Снижение оптимальных температур реакций свидетельствует о принципиальной возможности практического применения радиоактивных катализаторов.

Поступила в Редакцию 8/VII 1965 г.
В окончательной редакции 23/V 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин и др. «Докл. АН СССР», **121**, 495 (1958); **137**, 628 (1961); **86**, 299 (1964).
2. Викт. И. Спицын. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», № 11, 1296 (1958).
3. R. Coekelbergs, A. Cрусq, A. Fренpet. *Advances in Catalysis*, **13**, 55 (1962).
4. В. Г. Бару. «Успехи химии», **32**, 1340 (1963).

5. V. Spitsyne. *Nucleus*, **4**, 284 (1963).
6. V. Spitsyne. *Z. phys. Chem.*, **226**, 360 (1964).
7. D. Wagnerova. *Chem. listy*, **58**, 133 (1964).
8. П. Л. Грузин. Доклад № 298, представленный СССР на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
9. *Nucl. Sci. Abstr.*, **24A**, 3296 (1960).
10. N. Krohn, H. Smith. *J. Phys. Chem.*, **65**, 1919 (1961).
11. N. Krohn, R. W ymer. Paper CN-14/17 Presented on IAEA Conference on the Application of Large Radiation Sources in Industry, Salzburg, Austria, 1963.
12. N. Krohn, H. Smith. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1497 (1963).
13. P. Traunard, L. Orsini. *Compt. rend.*, **252**, 873 (1961).
14. Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, О. М. Петрова. «Ж. физ. хим.», **39**, 478 (1965).
15. Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, О. М. Петрова. «Кинетика и катализ», **6**, 735 (1965).
16. Викт. И. Спицын и др. «Докл. АН СССР», **146**, 1128 (1962).
17. V. Spitzin et al. *J. prakt. Chem.*, **25**, 160 (1964).
18. М. П. Максимова, В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин. «Изв. АН СССР. Отд. хим. наук», **17**, № 1, 17 (1963).
19. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, М. П. Максимова. «Ж. физ. хим.», **35**, 858 (1961).
20. М. В. Ахманова, И. Е. Михайленко. «Ж. физ. хим.», **39**, 2273 (1965).
21. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, В. Ф. Чуваев. «Докл. АН СССР» **162**, 1346 (1965).
22. Викт. И. Спицын, В. В. Громов, Л. Г. Карасева. «Докл. АН СССР», **159**, 178 (1964).

Радиационно-химическая устойчивость ТБФ в растворах углеводов

Е. П. БАРЕЛКО, И. П. СОЛЯНИНА, В. И. ЦВЕТКОВА

УДК 541.15:547.27

Рассмотрен радиолит бинарных смесей, содержащих трибутилфосфат (ТБФ) и алифатические или ароматические углеводороды. Радиационно-химическая устойчивость облучаемых систем измерялась по выходам кислых эфиров (ди- и монобутилфосфата) и газообразных продуктов, а также по изменению коэффициентов распределения плутония и циркония между облученной органической фазой и водным раствором, содержащим 2 M азотную кислоту и нитраты этих металлов.

Концентрационная зависимость радиационно-химических выходов газообразных и кислых продуктов радиолит свидетельствует об отклонении от правила аддитивности и о передаче энергии от алифатического углеводорода к ТБФ. В результате замены алифатического углеводорода ароматическим резко снижаются выходы продуктов радиолит. Влияние ароматических углеводородов на радиационно-химическую устойчивость ТБФ подтверждается данными по коэффициентам распределения плутония и циркония, величина которых

в значительной степени определяется содержанием дибутылфосфата — основного продукта радиолит ТБФ.

Известно, что три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) химически достаточно устойчив. Однако в определенных условиях, например при действии концентрированных растворов кислот или радиоактивных излучений, он подвергается разложению — деалкилированию; в результате этих процессов возникают кислые фосфаты, в основном дибутылфосфат (ДБФ), образующие более прочные, чем ТБФ, комплексы с некоторыми ионами металлов, что способствует извлечению их из водных растворов в органическую фазу.