

3. G. Walton, E. Hesford. Corrosion of reactor materials. Vol. 2. Vienna, 1962, p. 547.
4. Защита ядерных реакторов. Под ред. Роквелла. Перев. с англ. под ред. С. Г. Цыпина. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
5. S. Yerazunis et al. Mechanisms of Reactor System activation. KAPL-M-SMS-98, 1959.
6. W. Brown et al. ARAE No. 51 AEC. Research and Development Report UC-81 Reactors Power.
7. А. И. Касперович, Н. В. Бычков. «Атомная энергия», 28, 490 (1970).
8. А. И. Алиев и др. Ядернофизические константы для нейтронного активационного анализа. М., Атомиздат, 1969.
9. В. В. Герасимов и др. Коррозия и облучение. М., Госатомиздат, 1963.
10. К. Бекурц, К. Виртц. Нейтронная физика. Перев. с англ. М., Атомиздат, 1968.

Влияние радиационного излучения ядерного реактора на активность палладиевого катализатора в реакции гидрирования бутиндиола

Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Б. Т. НАДЫКТО, А. М. ПАРК, Е. И. ТЕН, А. В. КОРОЛЕВ

УДК 541.15

В работе изучалось изменение каталитической активности палладиевой черни, полученной путем восстановления из окиси палладия, облученной различными интегральными потоками нейтронов. Стехиометрический состав PdO определен с помощью нейтронного активационного анализа. Установлено, что количество палладия, определенного данным методом, отличалось от рассчитанного по формуле PdO всего на 5%. Эта величина не превышала ошибки измерений. Изменение активности палладиевой черни наблюдалось на примере реакции гидрирования бутиндиола. Исследованию этого процесса посвящены работы [1—10], в которых значительное внимание уделяется вопросам селективности и стереоспецифичности процесса. Подбор условий для селективного гидрирования бутиндиола представляет значительный интерес, поскольку продукт полу- гидрирования — бутендиол — является ценным сырьем для получения каучука.

Окись палладия облучалась в вертикальном экспериментальном канале ядерного реактора ВВР-Р Института ядерной физики АН КазССР. Интегральный поток тепловых нейтронов в одном случае составлял $1,6 \times 10^{16}$ нейтр/см², а в другом — $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см².

На рис. 1 приведены кинетические и потенциальные кривые гидрирования бутиндиола. Как видно из рисунка, наибольшей активностью обладает катализатор, восстановленный из PdO, облученной интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см². Скорость гидрирования бутиндиола после поглощения половины рассчитанного количества водорода (60 мл) в 2,6 раза выше по сравнению с таковой для необлученного образца. Увеличение интегрального потока тепловых нейтронов до $1,6 \times 10^{19}$ нейтр/см² не приводит к росту каталитической активности палладиевой черни. При облучении PdO интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см² последняя выдерживалась в горячей камере реактора в течение месяца, а при облучении потоком $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см² выдержка достигала 4 месяцев.

Для объяснения причин изменения каталитической активности палладиевой черни, полученной из облученного окисла, был поставлен дополнительный эксперимент по облучению PdO тем же интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см², но упакованной в кадмиевый экран толщиной 1,5 мм. По нашим расчетам, тепловая компонента нейтронного потока должна была поглощаться этим экраном и содержанием примесных атомов, возникающих в палладии в результате ядерной реакции радиационного захвата нейтронов. Рассчитанное коли-

чество примесных атомов для интегрального потока $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см² составляет: радия — $7,4 \cdot 10^{-7}$ ат.%, серебра — $4,5 \cdot 10^{-5}$ ат.%, кадмия — $4,6 \cdot 10^{-7}$ ат.%. При облучении PdO в кадмиевом экране содержание этих примесей уменьшается до 10^{-9} ат.%. Возможно, образующиеся примесные атомы влияют на дисперсность металлических порошков.

Удельная поверхность, измеренная адсорбционным методом, и размеры частиц палладиевой черни приведены ниже:

Pd-чернь из необлученной PdO. . .	68,0 м ² /г, 85,0 Å
Pd-чернь из облученной PdO потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см ² . . .	100 м ² /г, 68,0 Å
Pd-чернь из облученной PdO потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см ² в кадмиевом экране	45 м ² /г, 140,0 Å
Pd-чернь из облученной PdO потоком $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см ² . . .	50 м ² /г, 135,0 Å

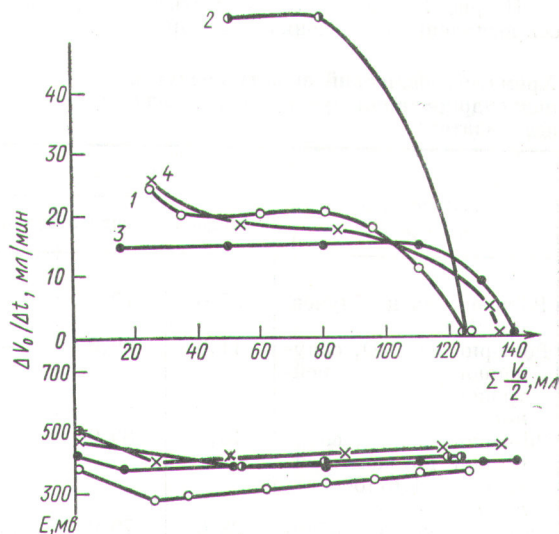


Рис. 1 Гидрирование бутиндиола в абсолютном эталоне при 20°C на палладиевой черни: 1 — из необлученной PdO; 2 — из PdO, облученной интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см²; 3 — из PdO, облученной интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см² в кадмиевом экране; 4 — из PdO, облученной интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см².

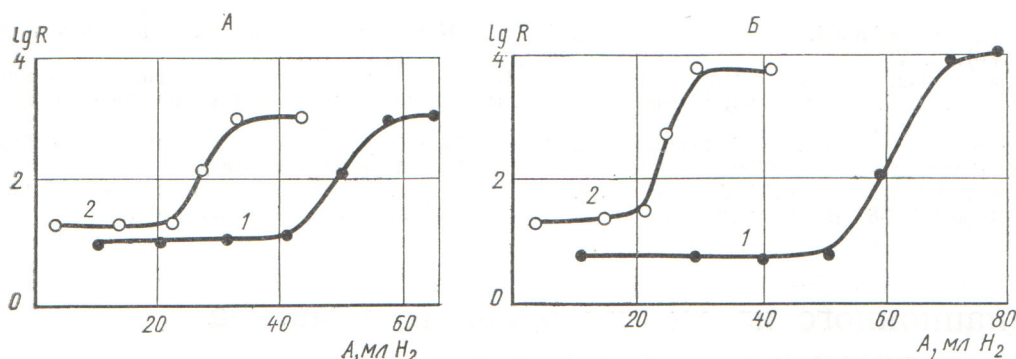


Рис. 2. Зависимость $\lg R$ от степени обезводородивания палладиевых черней

А: 1 — Pd-чернь из необлученной PdO; 2 — Pd-чернь из PdO, облученной потоком $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см².
Б: 1 — Pd-чернь из PdO, облученной интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см²; 2 — Pd-чернь из PdO, облученной потоком с обрезанными медленными нейтронами.

Проведенные рентгеноструктурные исследования подтвердили уменьшение дисперсности катализатора после его облучения большим интегральным потоком тепловых нейтронов и после облучения в кадмиевом экране.

Поскольку значительный интерес для данной каталитической реакции представляет вопрос о селективности катализатора, производился хроматографический анализ продуктов полугидрирования бутиндиола на палладии, полученном из облученной и необлученной окиси палладия.

Результаты хроматографического анализа представлены в таблице. Видно, что облучение приводит к значительному изменению селективности катализатора.

С целью изучения адсорбционной емкости водорода проводились кондуктометрические измерения палладиевых катализаторов, полученных из облученной и необлученной PdO. Методика измерений описана в работе [11].

На рис. 2 показана зависимость логарифма электросопротивления от степени обезводородивания палладие-

вых черней. На всех четырех кривых различают три участка: нижний участок, параллельный оси абсцисс, соответствующий области $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода сорбированного водорода; участок, где наблюдается резкий рост сопротивления — область снятия адсорбированного водорода; участок, соответствующий установившемуся сопротивлению. Количество водорода, извлекаемого из палладия, полученного из необлученной и облученной PdO, различно. Так, в случае необлученной PdO оно составляет 64 мл на 1 г катализатора, при облучении потоком $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см² — 80,2 мл/г, при облучении этим же потоком, но с экраном — 38,5 мл/г, а при облучении интегральным потоком $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см² — 40 мл/г. Таким образом, катализатор с наиболее развитой поверхностью обладает наибольшим запасом водорода.

Из приведенных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Облучение окиси палладия интегральным потоком тепловых нейтронов порядка $1 \cdot 10^{16}$ нейтр/см² приводит к увеличению дисперсности катализатора — размеры частиц палладиевой черни уменьшаются с 85 до 68 Å, возрастанию удельной поверхности катализатора с 68,2 до 100,0 м²/г, увеличению каталитической активности палладиевой черни в 2,6 раза, изменению селективности катализаторов — выход бутендиола возрастает с 73 до 89% — и увеличению сорбционной емкости водорода с 64,0 до 80,2 мл/г.

2. Увеличение интегрального потока нейтронов на три порядка приводит к росту размеров частиц катализатора до 135 Å.

3. Облучение окиси в кадмиевом экране не приводит к повышению дисперсности и активности катализатора, что, по-видимому, связано с отсутствием в данном случае примесных атомов родия, серебра и кадмия, которые накапливаются в катализаторе в результате радиационного захвата тепловых нейтронов.

Поступило в Редакцию 27/VIII 1970 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Спицын, И. Е. Михайленко, Г. Н. Пирогова. «Атомная энергия», 15, 520 (1963).

Хроматографический анализ продуктов полугидрирования бутиндиола на палладиевом катализаторе

Катализатор	Состав, %		
	бутандиол	бутендиол	бутиндиол
Pd-чернь из необлученной PdO	27,0	73,0	—
Pd-чернь из PdO, облученной потоком нейтронов $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см ²	11,0	89,0	—
Pd-чернь из PdO, облученной потоком нейтронов $1,6 \cdot 10^{19}$ нейтр/см ²	15,0	80,0	5,0
Pd-чернь из PdO, облученной потоком нейтронов $1,6 \cdot 10^{16}$ нейтр/см ² (в кадмиевом экране)	28,0	70,0	2,0

2. П. Тетени, Л. Бабернич. «Докл. АН СССР», 143, 616 (1962).
3. В. И. Спицын и др. «Докл. АН СССР», 173, 388 (1967).
4. В. И. Спицын, Г. И. Пирогова, Р. И. Коростелева. «Докл. АН СССР», 179, 1152 (1968).
5. И. Максим, Т. Браун, Г. Гланц. «Кинетика и катализ», V, 90 (1964).
6. Н. Кohn, Е. Taylor. J. Phys. Chem., 63, 500 (1959).
7. E. Taylor, H. Kohn, G. Moore. Large Radiat. Sources Ind., 2, 119 (1960).
8. S. Vasukasu, Y. Yukio, M. Shoji. Nature, 183, 388 (1959).
9. Д. В. Сокольский и др. «Тр. Ин-та хим. наук АН КазССР», 22, 141 (1968).
10. Л. Ф. Фрейдли, А. А. Баландин, И. Ф. Жукова. «Кинетика и катализ», VII 447 (1966).
11. Д. В. Сокольский. Гидрирование в растворах. Алма-Ата. Изд. АН КазССР, 1962.

Нейтронный активационный анализ обогащенных изотопов европия, индия, иридия и лутетия

С. С. ВАСИЛЬЕВ, О. АББАСОВ, Л. М. ВЕЛЮС, С. КОДИРИ, Л. П. СТАРЧИК

УДК 539.172.4:539.183.2:543.52

Ранее нами предлагался экспрессный изотопный анализ индия и лутетия [1], европия и иридия [2]. Для повышения точности этого метода анализа использовали нейтроны, получаемые по реакции $\text{Be}^8 (\gamma, n) \text{Be}^8$. Поток γ -излучения генерировался при торможении быстрых электронов на вольфрамовой мишени толщиной 1 мм. В качестве источника быстрых электронов применялся ускоритель ЛУЭ-5. Нейтроны замедлялись до тепловых энергий в парафиновом блоке размером $600 \times 600 \times 600$ мм.

Метод этого анализа основан на пропорциональной зависимости начальной активности от концентрации

активируемого изотопа [3–5]. Для определения соотношений между интенсивностью γ -излучения и содержанием данного изотопа применялись образцы, обогащенные им до различных концентраций. Массы проб равны 0,1 г (Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , Ir) и 0,05 г (In_2O_3). Облучение тепловыми нейтронами (сечения активации $\sigma_{\text{акт}}$ приведены в работе [6]) проводили в идентичных условиях в течение 20 мин. Спектры γ -излучений активированных изотопов регистрировали с помощью сцинтилляционного датчика ФЭУ-43 с кристаллом NaI(Tl) размером 80×50 мм на анализаторе АИ-100-1. Аппаратурные формы спектров представлены на рис. 3, а — г.

Определение активности, соответствующей γ -излучению данной энергии, и учет комптоновского распределения производили по методу Ковелла [5], что было возможно, так как разрешающая способность АИ-100-1

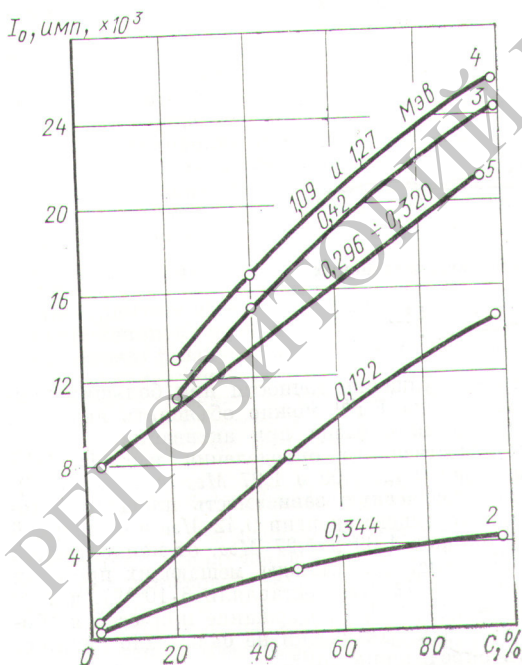


Рис. 1. Зависимости интенсивностей γ -излучений от концентраций изотопов Eu^{151} (кривые 1, 2), In^{115} (кривые 3, 4), Lu^{175} (кривая 5) в активированных образцах.

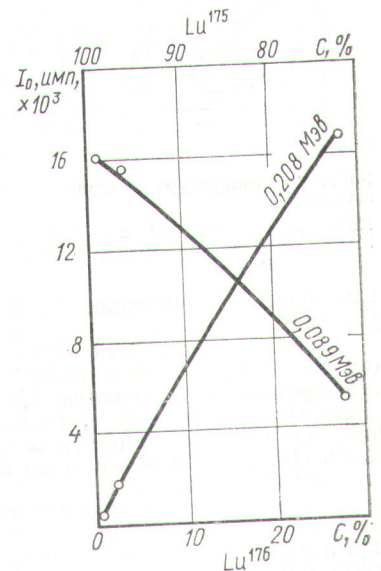


Рис. 2. Зависимость интенсивности γ -излучения от концентрации изотопа Lu^{176} в активированных образцах.