

Академик Викт. И. СПИЦЫН, Г. Н. ПИРОГОВА, Р. И. КОРОСТЕЛЕВА

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
НЕКОТОРЫХ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В предыдущих работах было проведено изучение каталитической активности окислов иттрия и неодима, показавшее изменение селективности этих катализаторов под влиянием радиации (^{1,2}). Задачей данной работы было исследование каталитических свойств облученных окисей празеодима, иттербия и эрбия на модельной реакции разложения изопропилового спирта. На указанных окислах спирт разлагается в направлениях дегидрирования и дегидратации (²⁻⁵).

Каталитические опыты проводились в проточной системе. Скорость подачи спирта 0,07 мл/мин. Анализ газообразных продуктов реакции (H₂, C₃H₆) производился хроматографически, причем получающиеся газы направлялись после реактора непосредственно в хроматограф, так что состав газов контролировался непрерывно в течение всего опыта. Жидкие продукты (CH₃COCH₃, H₂O, C₂H₅OH) анализировались на хроматографе после опыта.

Состав исходных препаратов для приготовления катализаторов следующий (в %): Pr₂O₃ 98,7, La₂O₃ 0,2, CeO₂ 0,2, Nd₂O₃ 1, Fe 0,005, Ca 0,014, Cu 0,001; Er₂O₃ 99,9, Yb₂O₃ 0,01, Y₂O₃ 0,02, Fe 0,0012, Ca < 0,001, Cu < 0,04; Yb₂O₃ 99,94, Pr₂O₃ + Er₂O₃ + Tu₂O₃ 2 - 0,06, Fe 0,01, Ca < 0,01, Cu < 0,005.

Окислы растворялись в азотной кислоте. Из полученного раствора аммиаком осаждалась соответствующая гидроксид, которая после отмывки от NO₂' высушивалась при 150° и прокаливалась в токе сухого воздуха при 600° в течение 12 час.

Таблица 1

Характеристика катализаторов

Состав катализатора	Удельная поверхность, м ² /г	Ширина запрещенной зоны, эв	Удельная радиоактивность, мСв/г	Температура отжига, °С	Кажущиеся энергии активации, ккал/моль	
					дегидрирования	дегидратации
Pr ₂ O ₃	35,5	PrO ₂ 0,9 Pr ₂ O ₃ 1,2	—	—	12,4	25,0
Pr ₂ O ₃ *	30,0	3,4	32,5—13,5	—	10,4	26,5
	30,0		3,0—1,0	—	12,4	24,1
	18,6		0,1—0,003	900	13,2	24,2
Yb ₂ O ₃	11,2	3,3	—	—	14,6	23,5
	9,0		68,5	—	13,2	27,1
	9,0		48,5	—	13,5	25,9
Er ₂ O ₃	27,5	3,3	—	—	12,5	22,8
	27,5		—	600	12,5	22,8
	20,6		—	900	11,4	22,2
Er ₂ O ₃ *	21,7	3,3	22,2	—	12,7	21,2
	21,7		13,3	600	13,8	22,7
	14,0		12,4	900	12,2	26,9
	—		—	—	—	—

* Радиоактивные катализаторы.

В случае окиси празеодима, представляющей собой смесь окислов разной валентности, проводился анализ на содержание Pr^{4+} путем титрования сульфатом марганца ($^{\circ}$). Исходный катализатор имел состав $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PrO}_2$. Во время каталитического процесса шло восстановление $\text{Pr}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$. Поэтому после каждого опыта через катализатор продувался воздух для окисления Pr^{3+} до Pr^{4+} . Количество катализатора в разных опытах колебалось от 0,3 до 2 г. Размер частиц катализаторов 1—2,5 мм. Поверхность образцов измерялась методом БЭТ по адсорбции криптона. Для контроля за изменением типа решетки (например, в результате нагревания) снимались рентгенограммы, которые показали, что как после облучения, так и после тепловой обработки тип кристаллической решетки не изменялся. Характеристика катализаторов приведена в табл. 1.

Каталитическая активность и селективность окислов празеодима, иттербия и эрбия зависели от температуры прокаливания. При ее повышении каталитическая активность уменьшается. Соотношение между скоростями дегидрирования и дегидратации также изменяется, причем дегидрирование усиливается, а дегидратация замедляется с ростом температуры. Исследования проводились, как правило, при постоянной общей активности и при установившемся соотношении скоростей реакций дегидрирования и дегидратации.

Сравнение удельной каталитической активности (отнесенной к 1 м^2 и 1 г препарата) приготовленных в одинаковых условиях окислов Y_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_4O_7 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 показало, что наиболее активна окись празеодима (рис. 1). Присутствие окислов переменной валентности является, вероятно, одной из главных причин высокой каталитической активности окиси празеодима. Остальные окислы имели довольно близкую каталитическую активность.

Селективность окислов редкоземельных элементов в реакции разложения изопропилового спирта несколько отличается друг от друга (рис. 2).

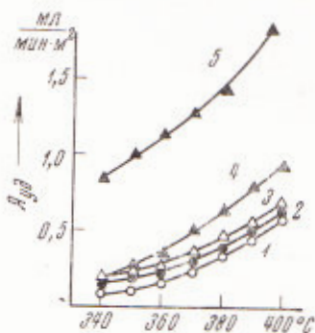


Рис. 1

Рис. 1. Удельная каталитическая активность окислов редкоземельных элементов: 1 — Yb_2O_3 ; 2 — Nd_2O_3 ; 3 — Y_2O_3 ; 4 — Er_2O_3 ; 5 — Pr_4O_7

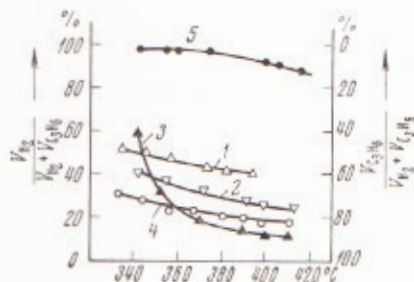


Рис. 2

Рис. 2. Селективность окислов редкоземельных элементов по отношению к дегидрированию $v_{\text{H}_2} / (v_{\text{H}_2} + v_{\text{C}_2\text{H}_4})$ и дегидратации $v_{\text{C}_2\text{H}_4} / (v_{\text{H}_2} + v_{\text{C}_2\text{H}_4})$

Наименее селективна в отношении реакции дегидрирования Y_2O_3 (в интервале $360\text{--}410^\circ$), далее следуют Er_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , над Pr_4O_7 реакция идет на 96% в направлении дегидрирования. Вероятно, наилучшая избирательность окиси празеодима по отношению к дегидратированию связана с p -полупроводниковыми свойствами, так как известно, что полупроводники p -типа — хорошие катализаторы дегидрирования.

Облучение в ядерном реакторе потоком медленных нейтронов $1,2 \cdot 10^{13}$ н/см 2 ·сек вызывает образование у окиси иттербия изотопа Yb^{175} ($T_{1/2} = 4,2$ дня, $E_{\beta} = 0,50$ Мэв, $E_{\gamma \text{ макс}} = 0,35$ Мэв), у окиси эрбия — изо-

топа Er^{169} ($T_{1/2} = 9,4$ дня, $E_{\beta} = 0,33$ Мэв) и Er^{171} ($T_{1/2} = 7,5$ час., $E_{\beta \text{ max}} = 1,49$ Мэв, $E_{\gamma \text{ max}} = 0,31$ Мэв), у окиси празеодима — изотопа Pr^{142} ($T_{1/2} = 19,2$ час., $E_{\beta \text{ max}} = 2,15$ Мэв, $E_{\gamma} = 1,57$ Мэв). Образующийся у окиси празеодима изотоп Pr^{142} короткоживущий, поэтому в течение одной серии опытов с одним катализатором удельная радиоактивность значительно падала. В табл. 1 приведены значения удельной радиоактивности во время первого и последнего опытов. В случае окиси эрбия каталитические опыты проводились, когда в облученном препарате оставался изотоп Er^{169} , а короткоживущий изотоп Er^{171} полностью распался.

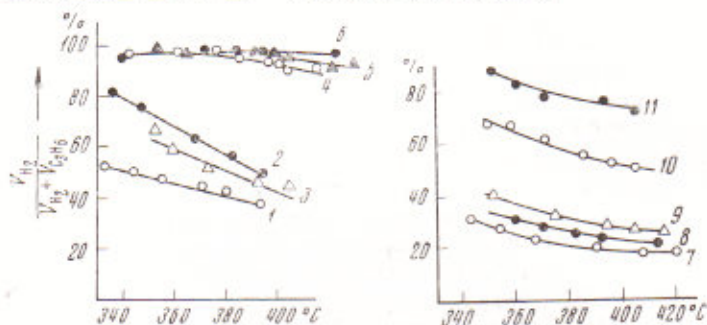


Рис. 3. Селективность окисей иттербия (1—3), празеодима (4—6) и эрбия (7—11). Yb_2O_3 : 1 — необлученная; облученная интегральным потоком $8,6 \cdot 10^{16}$ н/см²; 2 — уд. активность 68,5 мСu/г; 3 — то же после выдержки, 48,5 мСu/г. Pr_2O_3 : 4 — необлученная; облученная интегральным потоком $8,6 \cdot 10^{16}$ н/см²; 5 — уд. радиоактивность 32,5 мСu/г; 6 — то же после выдержки 0,1 мСu/г, отжиг после 900°. Er_2O_3 : 7 — необлученная, 10 — после отжига при 900°; облученная интегральным потоком $9,5 \cdot 10^{17}$ н/см²; 8 — уд. радиоактивность 22,2 мСu/г; 9 — то же после отжига при 600°, 13,3 мСu/г; 11 — то же после отжига при 900°, 12,4 мСu/г.

Удельная поверхность препаратов после облучения в ядерном реакторе, как правило, уменьшалась, но в незначительной степени — близко к ошибке опыта. Например, у окиси празеодима до облучения поверхность была равна 35,5 м²/г, а после облучения 30 м²/г.

Обработка катализаторов медленными нейтронами мало изменяет общую каталитическую активность, у некоторых окислов она уменьшилась на ~5%. Под действием радиации, как и в случае окисей иттрия и неодима, изменяется селективность катализаторов. Реакция дегидрирования ускоряется, а дегидратация замедляется (рис. 3). Кажущиеся энергии активации реакций дегидрирования и дегидратации после облучения изменяются в небольшой степени (табл. 1). Необходимо отметить, что влияние облучения сильнее всего сказывается на окислах, имеющих большую ширину запрещенной зоны. У окиси празеодима, имеющей наименьшую (среди исследованных окислов) ширину запрещенной зоны, радиация изменений практически не вызывает. Значение ширины запрещенной зоны для радиационно-каталитических процессов отмечалось рядом авторов (7, 8). У окисей иттербия и эрбия, у которых ширина запрещенной зоны значительно больше, чем у окиси празеодима, радиация оказывает заметное действие на селективность. Например, на окиси иттербия до облучения разложение спирта шло в сторону дегидрирования на 50% (при 340°), а после облучения на 80%. У окиси эрбия влияние облучения оказалось в меньшей степени. Возможно, это связано с меньшей энергией излучения изотопа. Однако после отжига облученного образца при 600° и особенно при 900° селективность резко меняется. Вместо 25% (при 350°) реакция на 90% идет в направлении дегидрирования. Параллельно с отжигом облученных препаратов всегда в таких же условиях отжигался

необлученный образец (рис. 3, 10). Наблюдаемые эффекты изменения селективности связаны, по всей вероятности, с влиянием двух факторов на каталитический процесс — излучение радиоактивного изотопа и радиационные дефекты, возникающие при нейтронной бомбардировке. Эти факторы воздействуют на каталитическую реакцию в противоположных направлениях. Нагревание катализаторов при высоких температурах полностью или частично снимает влияние радиационных дефектов. В этом случае на каталитический процесс в основном будет влиять излучение радиоактивного изотопа.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Викт. И. Спичин, Г. Н. Пирогова и др., ДАН, 173, № 2, 388 (1967).
² Викт. И. Спичин, Г. Н. Пирогова, Р. И. Коростелева, ДАН, 179, № 5, 1152 (1968). ³ А. А. Толстопятова, Пин Би-сян, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, № 12, 2100 (1965). ⁴ А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, Юй Ци-цюань, Кинетика и катализ, 5, в. 5, 877 (1964). ⁵ А. А. Толстопятова, Юй Ци-цюань, Л. С. Горшков, Кинетика и катализ, 6, в. 3, 466 (1965).
⁶ М. Н. Амброжий, А. М. Гольцов, ЖНХ, 4, № 5, 969 (1959). ⁷ R. Coekelbergs, A. Grucq et al., Industrial Uses of Large Radiation Sources, 2, Vienna, 1963.
⁸ В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва и др., ДАН, 143, 101 (1963).