

10. Применение радиоактивных инертных газов в катализе

Метод меченых атомов широко применяется при изучении каталитических процессов. Например, большое распространение получил *дифференциальный изотопный метод*, разработанный Рогинским с сотр. [1], с помощью которого можно обнаруживать наличие неоднородностей поверхности и определять их природу. В этом методе сначала на поверхности катализатора адсорбируется некоторое небольшое количество меченого соединения, затем то же самое, но немеченное вещество до насыщения поверхности.

Далее путем измерения удельной активности образца изучается десорбция этого вещества. Если поверхность однородна, то при десорбции изменение удельной активности вещества постоянно, а в случае неоднородной поверхности удельная активность постепенно увеличивается. Существует много вариантов дифференциального изотопного метода, в некоторых из них используются стабильные изотопы. Например, при работе с водородом и дейтерием проводится изучение изменения изотопного состава газа при процессах сорбции—десорбции. Метод позволяет классифицировать неоднородности активных центров поверхности по энергиям активации и теплотам адсорбции: неоднородности, обусловленные топографией (все активные центры одинаковы по теплотам адсорбции и энергиям активации, но различны по доступности), и неоднородности активных мест, связанные только с различной глубиной внедрения адсорбированных атомов в решетку.

Меченные радиоактивными изотопами вещества используются при изучении кинетики и механизма каталитических реакций, для чего можно определять внутримолекулярное распределение радиоуклада, метод изотопного обмена или кинетический метод Неймана [2]. Кроме того, метод меченых атомов позволяет обнаружить непосредственное участие катализатора в реакции в качестве источника атомов (например, при изучении процессов дегидрирования H_2S на сульфиде молибдена).

Важную информацию о каталитических процессах можно получить и с помощью эманационного метода.

Выше уже рассматривалось применение ЭТА для определения площади поверхности порошков и для контроля за ее изменениями в ходе спекания (разд. 6.3.2). Этот метод позволяет оценить доступность микропор для компонентов химической реакции и контролировать закупорку пор продуктами реакции (например, серой при каталитическом разложении сероводорода).

Поскольку метод радиоактивного газового зонда весьма чувствителен к реакциям на поверхности твердого тела, то предпринимались неоднократные попытки использовать его в гетерогенном катализе. Так, эффекты выделения инертного газа (^{133}Xe) наблюдали на платине при окислении водорода (экзотермический процесс), [3], эманации — в ходе эндотермического разложения изопропилового спирта на ThO_2 , ZnO , ZrO_2 и MgO [4]. При этом была получена ценная информация качественного характера о механизме взаимодействия реагентов с катализаторами, формально не участвующими в реакции.

Метод радиоактивного газового зонда был применен для изучения гетерогенной каталитической реакции разложения изопропилового спирта на катализаторах TiO_2 и Al_2O_3 [5]. Радон вводили в порошкообразные катализаторы

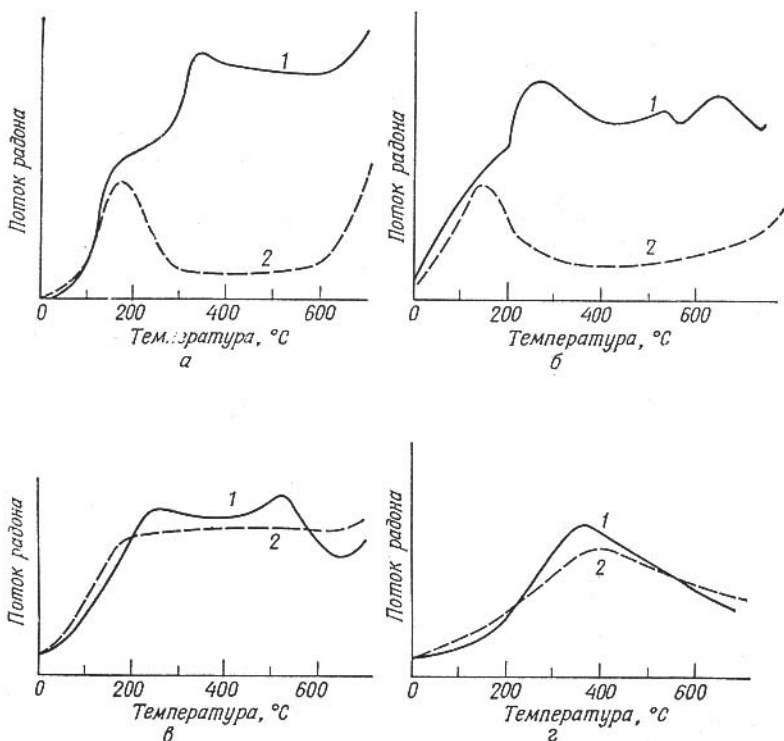


Рис. 10-1. Температурная зависимость потока радона из оксидных катализаторов (линейное нагревание, 7 град/мин).

а — анатаз TiO_2 ; *б* — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; *в* — рутил TiO_2 ; *г* — корунд $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 1 — нагревание в отсутствие потока изопропилового спирта, 2 — нагревание в потоке изопропанола.

в разряде Тесла. Каталитическая реакция разложения изопропилового спирта протекает в двух направлениях:



На оксиде алюминия происходит только дегидратация изопропанола, на оксиде титана вначале имеет место дегидрирование (10.2), которое далее сменяется дегидратацией изопропанола (10.1). Каталитическая активность оксидов существенно зависит от их кристаллической структуры: при 250°C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и анатаз намного активнее корунда и рутила.

Эксперимент можно проводить в различных режимах: в условиях линейного нагревания образца измерять количество радона в парах изопропанола при пропускании постоянного потока паров спирта над катализатором при постоянной температуре, определять скорость выделения радона, изучать кинетику дегазации при инжектировании спирта над оксидом в изотермических условиях.

Радонограмма анатаза, снятая в парах спирта в режиме линейного нагревания, существенно отличается от кривой газовыделения, полученной в отсутствие пропанола (рис. 10-1, *а*): в области $250\text{--}550^\circ\text{C}$ наблюдается высокое

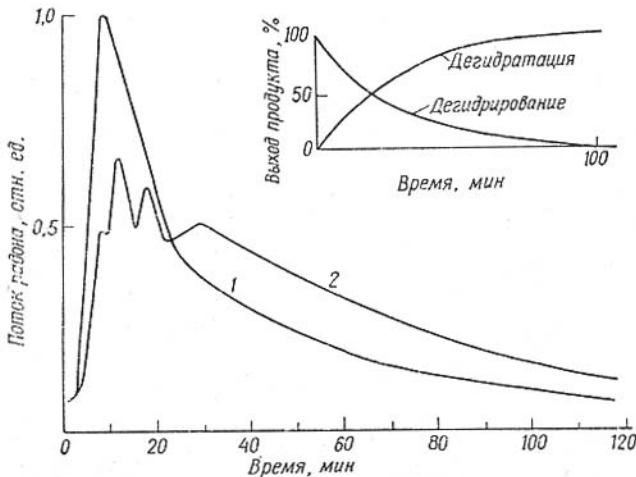


Рис. 10-2. Изотермическое (250°C) выделение радона в ходе каталитической реакции разложения изопропилового спирта в проточном режиме на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и анатазе (2). Для сравнения показано соотношение продуктов выхода реакций дегидратации и дегидрирования $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ на анатазе.

и практически постоянное эманирование (значительно более сильное, чем на анатазе в атмосфере воздуха). В этом же интервале температур на кривой ДТА регистрируется эндотермический эффект, соответствующий каталитической реакции разложения изопропанола. Наличие при этих температурах химической реакции подтверждено прямым хроматографическим анализом продуктов. Аналогичные эффекты наблюдаются и на каталитически активном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 10-1, б). Воздействие паров изопропанола вызывает некоторое увеличение потока радона из рутила (рис. 10-1, в) и практически не оказывает влияния на радонограмму корунда (рис. 10-1, г). Таким образом, сравнивая политермы эманирования катализаторов в присутствии или в отсутствие катализируемого вещества можно судить об активности катализатора.

В ходе проведения изотермических экспериментов в потоке изопропанола было обнаружено, что при температурах ниже температуры плато (для анатаза $<160^{\circ}\text{C}$, для рутила $<200^{\circ}\text{C}$, для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $<150^{\circ}\text{C}$, для корунда $<250^{\circ}\text{C}$) на политермах эманирования не наблюдается эффектов выделения газового зонда. Проведение реакции в области плато приводит к резкому увеличению эманирования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и анатаза (рис. 10-2) и незначительному выделению радона из корунда и рутила. Кривая выделения радона из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в потоке $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при температуре 250°C имеет форму пика с длинным «хвостом». Выделение радона начинается через 1 мин после напуска изопропанола и достигает максимума через 5 мин. В дальнейшем в течение 120 мин скорость выделения радона падает. Для анатаза характерны два максимума газовыделения, наблюдающиеся через 12 и 20 мин после впуска спирта. Выделение радона начинается через 1 мин и продолжается 120 мин. Для сравнения на рис. 10-2 приведены данные по выходу продуктов реакции в сопоставимой временной шкале. На рутиле и корунде подобных эффектов не наблюдалось.

Изотермические эксперименты с импульсным (инъекционным) вводом изопропанола показали, что в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 10-3, а) после введения пробы изопропанола (длительность «инъекции» 5 с) через 1 мин начинается

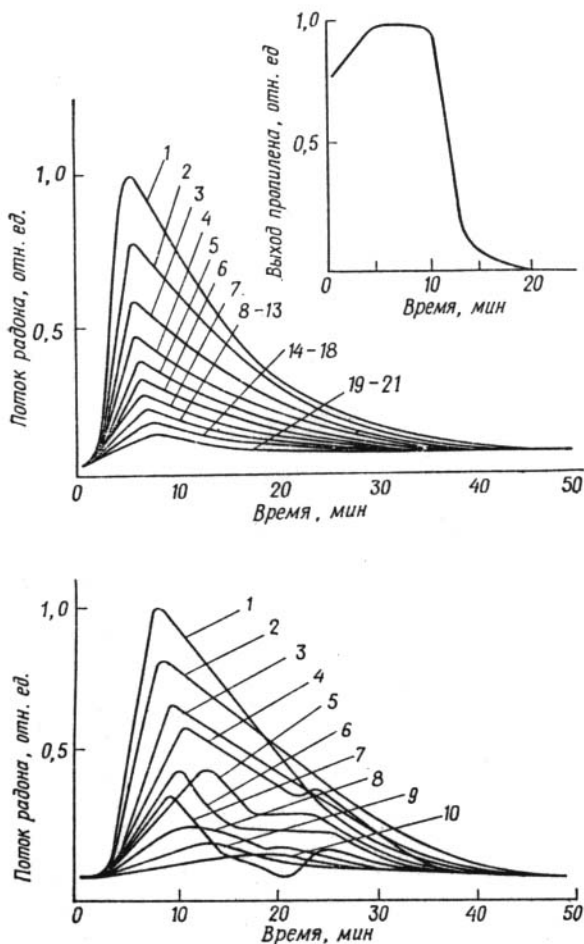


Рис. 10-3. Выделение радона в ходе разложения изопропилового спирта (импульсный режим).

а — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T=250^\circ\text{C}$), *б* — анатаз ($T=280^\circ\text{C}$). На кривых указаны номера импульсов. Для сравнения представлена кривая зависимости выхода пропилена после инъекции пробы изопропанола (катализаторы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, анатаз, $T=250^\circ\text{C}$).

выделение радона. Максимальная скорость выделения достигается через 5 мин, а выделение радона продолжается 40 мин (в течение этого периода хромограф регистрирует выход продуктов каталитической реакции). Эффект выделения радона наблюдался при осуществлении многократных инъекций (21 инъекция). При этом положение пика газовой выделения постоянно во времени, а его высота уменьшается для каждой последующей инъекции. В случае анатаза (рис. 10-3, б) выделение радона начинается через 2 мин после введения пробы изопропанола и достигает максимума через 5 мин. Продолжительность газовой выделения составляла 35 мин. При увеличении числа инъ-

екций скорость газовой выделенной в максимуме падает, а пик смещается в сторону больших времен. После 4—5 инъекций кривая распадается на два пика (а общее количество выделенного газа даже несколько возрастает) — происходит изменение механизма катализа. Постепенно пик снова становится одномодалным, а затем исчезает (отравление катализатора). Выделение радона из рутила и корунда в процессе импульсного каталитического режима было незначительным и заканчивалось после 3—4 инъекций.

Длительная работа с одним катализатором приводит к отложению на его поверхности кокса (отравление катализатора). Для восстановления исходной каталитической активности над катализатором при повышенных температурах пропускают струю сухого воздуха. Регенерация отработанных меченых радона катализаторов сопровождается выделением радона из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T=545^\circ\text{C}$) и анатаза ($T=360^\circ\text{C}$). Выделение радона при регенерации рутила (460°C) и корунда (545°C) незначительно.

После регенерации катализаторов (без дополнительного введения газового зонда) картина выделения газовой метки в процессе катализа повторяется. Скорость потери радона после каждой регенерации уменьшается в 4—5 раз (обычно меченый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выдерживает четыре регенерации, анатаз — три). После отработки оксидных катализаторов в потоке изопропанола они содержат еще достаточное количество радона, чтобы снять ЭТА-кривую.

Приведенные экспериментальные результаты свидетельствуют о наличии корреляции между каталитической активностью и процессом выделения инертного газового зонда. Это подтверждается и сравнением энергий активации соответствующих процессов: для анатаза $E_D=8,3$ ккал/моль (тогда как энергия активации дегидратации изопропанола составляет 9,1 ккал/моль), для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $E_D=18$ ккал/моль (по различным данным энергия активации дегидратации 17—26 ккал/моль).

Дегидратация спирта идет через полимолекулярный комплекс с лимитирующей стадией распада этого комплекса. Взаимодействие комплекса с катализатором приводит к симбатности выделения радона и продуктов реакции. Именно распад полимолекулярного комплекса — промежуточного соединения — приводит к образованию продуктов реакции, с одной стороны, и к коксообразованию — с другой.

Метод инертного газового зонда однозначно свидетельствует, что в ходе катализа происходит разрушение приповерхностных слоев катализатора (по-видимому, за счет локального увеличения частоты фононных колебаний атомов решетки), стимулирующее выброс инертного газа. По интенсивности газовой выделенной можно судить о числе активных центров, доступных для катализа, рассчитать область распространения возбуждений по поверхности (по оценке эта область охватывает 3—4 атома решетки), глубину распространения эффекта разрушения (2—3 атома решетки). Разрушение носит локальный характер: охватывает небольшую часть общей поверхности, а центры десорбции, по-видимому, совпадают с каталитическими активными центрами. По мере проведения катализа зонд в этих центрах исчерпывается. При регенерации происходит пополнение метки (за счет диффузии из внутренних слоев оксида). Возможно, что регенерация вызывает и появление некоторого числа дополнительных каталитически активных (и еще необезгаженных) центров. Однако, как правило, исходная концентрация радона в области каталитического центра не достигается и после регенерации способность к газовой выделенной падает при практически неизменной общей активности катализатора. Большая же часть инертного газа остается прочно фиксированной в матрице образца и проведение катализа не вызывает ее выделения (т. е. отравление «по радону» наступает скорее, чем по химической реакции). Интересной особенностью обладает анатаз: по мере отравления активных центров, на которых идет реакция дегидрирования изопропанола становятся конкурентноспособными активные центры реакции дегидратации. Смена типа катализа отражается дополнительным выделением газовой метки.

Таким образом, метод инертного газового зонда позволяет получать сведения о каталитической активности твердых тел, непосредственно в ходе катализа получать информацию о локальном взаимодействии реагента с поверхностью катализатора (можно судить об интенсивности взаимодействия как в самом центре, так и о распространении его влияния на соседние узлы кристаллической решетки), оценивать плотность активных центров, а также следить за сменой типа центров, на которых осуществляется каталитический процесс. Важное значение имеет и применение радиоактивных инертных газов для контроля за диффузионным режимом в пористых катализаторах.

Литература

1. Кейер Н. П., Рогинский С. З.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1950, № 1, с. 27.
2. Несмеянов А. Н. Радиохимия.— М.: Химия, 1972, с. 518.
3. Jech S., Actes du II Congress Intern. de Catalyse, Paris, 1961.
4. Жаброва Г. М., Рогинский С. З., Шибанова М. Д.— Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 1018.
5. Тепляков В. В. Автореф. дисс. на соиск. уч. степени канд. хим. наук.— М.: МГУ, 1974.