



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

З. С. Рогинский, Ю. Е. Синяк, Адсорбционная газовая радиография и ее применение к изучению промотированных катализаторов аммиачного синтеза,
Докл. АН СССР, 1960, том 131, номер 3, 612–615

<https://www.mathnet.ru/dan39928>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.175

17 мая 2025 г., 22:11:14



Член-корреспондент АН СССР З. С. РОГИНСКИЙ и Ю. Е. СИНЯК

**АДСОРБЦИОННАЯ ГАЗОВАЯ РАДИОГРАФИЯ
И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ ПРОМОТИРОВАННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ АММИАЧНОГО СИНТЕЗА**

Радиография нашла широкое применение в различных областях науки (¹⁻⁴), но пока нам неизвестно ни одной работы с применением этого наглядного и прямого метода в катализе.

В этом сообщении излагаются краткие данные радиографического изучения промышленного катализатора синтеза аммиака. Применению обычной радиографии в этом случае препятствует отсутствие у химических элементов, вводимых в качестве промоторов или образующих катализатор, удобных радиоактивных изотопов. Так, Al²⁹ мало доступен и имеет слишком малый период полураспада ($\tau_{1/2} = 6,5$ мин.); K⁴⁰, имеющий $\tau_{1/2} = 1,3 \cdot 10^9$ лет также мало пригоден. При продолжительности процесса приготовления промотированных катализаторов также неудобен и K⁴² ($\tau_{1/2} = 12,4$ часа, $E_{\beta} = 1,1$ Мэв). Изучение Fe⁵⁵ или Fe⁵⁹, состоящее из электронов, внутренней конверсии и γ -лучей с энергией 1,2 Мэв, трудно применить для целей радиографии, принимая во внимание значительные объемные искажения γ -излучения. Из компонентов реакции синтеза аммиака N₂ не имеет изотопов, удобных для радиографических измерений. Поэтому нами был разработан новый метод * абсорбционной газовой радиографии. Ее принцип заключается в получении радиogramм при помощи фотографирования в излучении радиоизотопов элементов, взятых в виде простых тел или химических соединений и адсорбированных на поверхности изучаемого твердого тела. При многофазности или наличии пор и зон с резко различными абсорбционными свойствами на изображении можно заметить эти особенности.

Преимуществом газовой абсорбционной радиографии является возможность исследования топографии элементов, вообще не имеющих радиоактивных изотопов. Кроме того возможны вариации в широких пределах размеров и физико-химических свойств молекул, служащих источником радиации, и полное устранение объемных эффектов. Авторадиографируемое вещество вводится в готовый препарат как взятый изолированно, так и во время того или иного процесса. Время, требующееся для введения изотопной метки, уменьшается по сравнению с обычной радиографией, что особенно существенно для применения короткоживущих изотопов. Просто осуществляется проведение повторных опытов с одним и тем же образцом, но с разными радиоактивными сорбтивами.

В катализе абсорбционная газовая радиография перспективна для изучения характера распределения промотирующих добавок, для исследования топографии отравления каталитических и абсорбционных процессов, топографии каталитически активных центров и т. д.

Основным требованием абсорбционной газовой радиографии при исследовании распределения промоторов в катализаторе является применение радиоактивного газа, сорбирующегося преимущественно на исследуемой промотирующей добавке.

* Теория метода будет описана в другом месте.

В катализаторах аммиачного синтеза основным промотором служит вводимая в плав окись калия. Индикаторным газом для исследования распределения щелочного промотора может быть любой газ кислотного характера. Мы воспользовались $C^{14}O_2$. Достоинством выбранного радиоактивного изотопа является мягкость β -излучения C^{14} , недостатком — большой период полураспада ($\tau_{1/2} = 5570$ лет).

Экспериментальная часть

Для изучения характера распределения щелочного промотора в аммиачном катализаторе применяли промышленный образец, содержащий 2% K_2O и 5% Al_2O_3 . Катализатор был исследован в восстановленном и невосстановленном состояниях. Предварительно приготовленные шлифы помещались в реакционный сосуд вакуумной установки (рис. 1), где на этих образцах производилась хемосорбция CO_2 , меченой C^{14} .

Из ранее полученных данных известно, что CO_2 хемосорбируется исключительно участками щелочного промотора (7) и не десорбируется в атмосфере азота, аргона или водорода при комнатной температуре (8). Поэтому все операции по выгрузке шлифов и экспонировании велись в атмосфере очищенного азота. Для предохранения фотопластинок от побочных взаимодействий со шлифом во время экспозиции, последний покрывали тонким слоем коллодия и помещали в эксикатор. Ввиду большого периода полураспада время экспонирования достигало нескольких суток. Его можно уменьшить применением специальных фотопластинок*.

Результаты, полученные для невосстановленной Fe_3O_4 с добавками приведены на рис. 2. Рис. 2а представляет оптическую микрофотографию на отражении; рис. 2б — радиограмму того же образца, рис. 2в — радиограмму другого образца при близком увеличении. На снимках 2б и 2в белые участки соответствуют щелочи, темные — поверхности железа или окиси алюминия. Обращает на себя внимание резкое различие оптического и радиографического снимков одного и того же образца (рис. 2а и 2б) и неоднородность распределения щелочного промотора по зерну катализатора. На радиограммах отчетливо видны зоны, где совершенно нет щелочи, и участки, характеризующиеся значительной концентрацией щелочной добавки. Возможно, что окись калия в виде какого-то его соединения образует отдельную фазу.

На рис. 3 приведены микрофотография (а) и радиограмма (б) восстановленного образца. Легко видеть, что оптический снимок 3а меньше отличается от 3б, чем 2а от 2б. Это показывает, что во время восстановления произошло существенное изменение топографии распределения щелочи в образце. Методом адсорбционной газовой радиографии можно также определять распределение Al_2O_3 и структуру Fe.

В литературе имеется ряд попыток использовать для целей радиографии поверхностные процессы. Так, Рабинович (5) описал применение йодистого амила, меченного J^{131} , адсорбированного из растворов, для изучения метал-

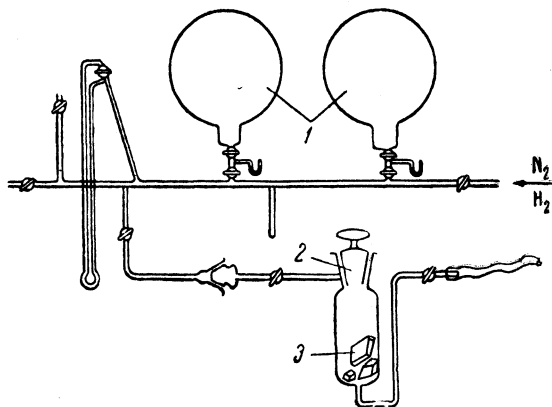


Рис. 1. Схема вакуумной установки для адсорбционной газовой радиографии. 1 — емкости для $C^{14}O_2$; 2 — реактор для шлифов катализаторов 3

* Пока применялись фотопластины «спектрографические, тип 1».

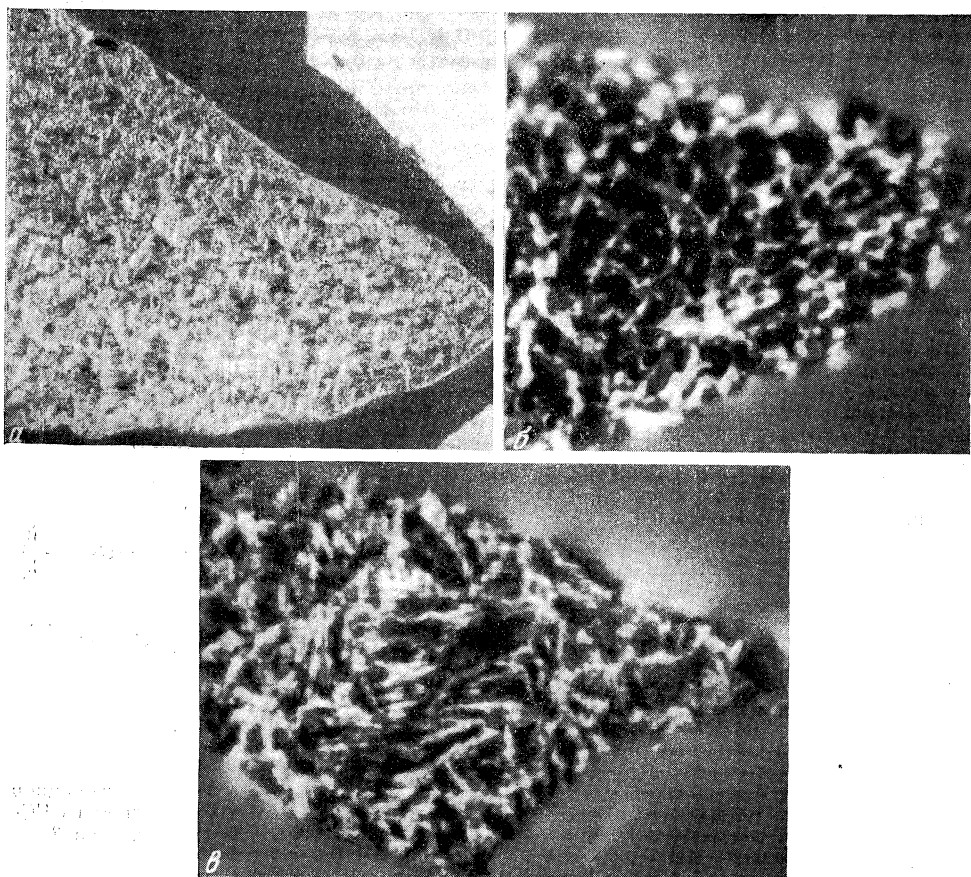


Рис. 2

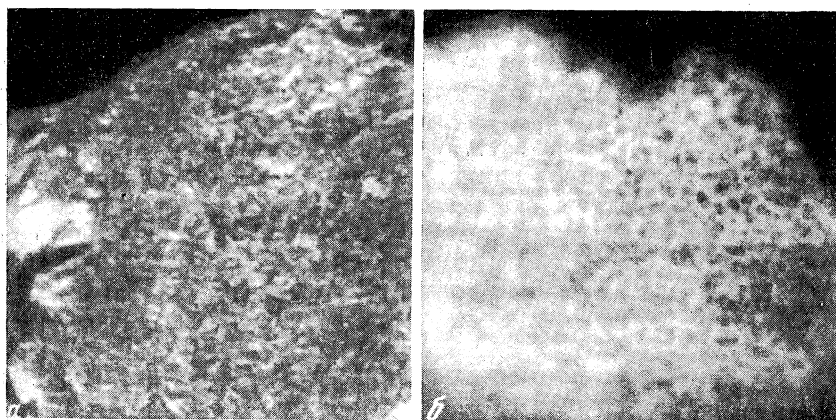


Рис. 3

лов и сплавов. В этом случае происходила не адсорбция, а поверхностный химический процесс, распространяющийся в глубь зерна. Томпсон и др. ⁽⁶⁾ использовали для радиографии соединения, образующиеся на поверхности в виде особых толстых слоев при проведении газовых химических реакций с твердым телом. Адсорбцию авторы рассматривали как побочный нежела-

тельный фактор. В нашем случае дополнительно проведенные адсорбционные измерения дают возможность рассматривать адсорбцию CO_2 как поверхностный процесс, без проникновения в объем зерна, что является основным условием адсорбционной газовой радиографии, основная идея которой заключается в использовании особенностей физической и химической адсорбции с вариациями заполнения как ниже монослоя, так и в области многослойной адсорбции и капиллярной конденсации.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
31 XII 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Хан, Прикладная радиохимия, 1947. ² Радиография, сборн. статей, ИЛ, 1952.
³ Применение радиоактивных изотопов в металлургии, сборн. XXXIV, Инст. стали им. Сталина, 1955. ⁴ Б. П. Брук, Радиоактивные изотопы в металлургии и металлостроении сварки, 1959. ⁵ E. Rabinowicz, Nature, 170, 1029 (1952). ⁶ В. А. Томпсон, С. В. Мюрфи, Intern. J. Appl. Rad. and Isotop., 1, 37 (1959). ⁷ S. Вгупауер, Р. Н. Емметт, J. Am. Chem. Soc., 7, 1732 (1940). ⁸ Ю. Е. Синяк, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, ДАН, 118, 727 (1958).