

М. Б. РАВИЧ и Б. А. ЗАХАРОВ

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА***(Представлено академиком М. В. Кирпичевым 5 III 1940)*

В предыдущем сообщении авторы рассматривали возможность активации шамота, применяемого в качестве катализатора в топках беспламенного горения, оксидами никеля, железа и ванадия, а также эффективность применения естественного огнеупора—дунита, содержащего окислы железа и никеля (1).

Сопоставление световой эмиссии и каталитической активности торий-цериевых смесей проводилось рядом авторов, пришедших, однако, к противоречивым выводам (2-6).

В настоящей работе приводятся результаты активации шамота смесью окисей тория и церия, одной окисью церия, а также фракцией окислов редкоземельных элементов, выделенной из хибинских апатитов.

Настоящее исследование велось в условиях, указанных в предыдущем сообщении (1), т. е. в той же кварцевой трубке диаметром 12 мм под вакуумом, при начальном давлении гремучего газа около 1 мм Hg с замером хода реакции по снижению давления в системе, фиксируемому манометром Мак-Леода, при вымораживании образующегося водяного пара жидким воздухом.

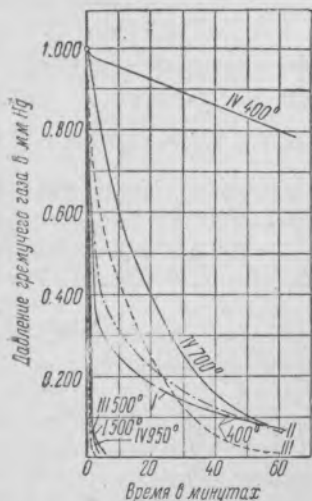
В первой серии опытов исследуемый катализатор приготавлился путем осаждения на шамоте окисей Th и Ce в соотношении 99 : 1. Окислы приготавливались из азотнокислых солей Th и Ce путем пропитывания дегазированного в вакууме шамота растворами нитратов Th и Ce с последующим выпариванием раствора и прокаливанием пропитанного солями шамота при 500° в течение 5 час. Указанные условия приготовления катализаторов были сохранены и в последующих сериях опытов.

Азотнокислые соли тория и церия были избраны в качестве исходного материала для приготовления катализатора ввиду того, что газокалильные сетки Ауэра, а также испытанные нами ранее никелевые и железные активаторы шамота готовились из азотнокислых солей. В целях лучшего сопоставления смесь окисей Th и Ce добавлялась к шамоту в том же количестве, как в ранее проведенном исследовании окиси Ni или Fe (10% от веса шамота). Активированный окисями Th и Ce шамот помещался в кварцевую трубку в количестве 250 зерен с размером зерна около 5 мм.

Фиг. 1 иллюстрирует снижение давления в системе во время опыта, показывающее ход реакции горения гремучего газа. Кривые I показывают скорость горения в присутствии шамота, активированного смесью окисей Th и Ce при 400 и 500°. Сопоставление кривых I с кривыми IV, иллюстрирующими скорость горения гремучего газа в тех же условиях, но в присутствии неактивированного шамота при температурах 400, 700 и 950°, показывает, что скорость горения в присутствии шамота, активирован-

ного окисями Th и Ce при  $400^{\circ}$ , значительно превосходит скорость процесса горения на неактивированном шамоте при  $700^{\circ}$ , а скорость горения в присутствии активированного шамота при  $500^{\circ}$  близка к скорости горения в присутствии неактивированного шамота при  $950^{\circ}$ . Таким образом активация шамота смесью окисей Th и Ce позволяет значительно снизить температуру реакции при той же скорости процесса.

Вторая серия опытов была проведена в аналогичных условиях с шамотом, активированным одной лишь окисью церия. Окись церия наносилась в количестве 1% от веса шамота, т. е. в том же соотношении, в котором



Фиг. 1. Сопоставление скоростей горения гремучего газа на поверхностях: I—шамот, активированный смесью окисей тория и церия. II—шамот, активированный одной окисью церия. III—шамот, активированный фракцией окислов редкоземельных элементов. IV—неактивированный шамот.

(7), в виде побочного продукта при выработке аммофоса и аммиачной селитры.

Состав предоставленной нам для испытания С. И. Вольфковичем фракции окислов редкоземельных элементов, выделенной из апатитов по анализу рентгенохимической лаборатории Института геологических наук Академии Наук СССР, следующий: 36% окислов церия, 29% лантана, 17% неодима, 7% празеодима, 3% иттрия, 2% железа, 1% кальция, 2% гадолиния, 2% самария, 0,6% диспрозия, 0,3% тория, 0,2% европия, 0,2% иттербия, 0,1% стронция, 0,03% эрбия, 0,03 тербия.

Кривые III иллюстрируют результаты, полученные при сжигании гремучего газа на шамоте, активированном фракцией окислов редкоземельных элементов при температуре 400 и  $500^{\circ}$ . Сопоставление кривых I, II и III показывает, что при температурах 400— $500^{\circ}$  новый редкоземельный катализатор не уступает в своей активности торий-цериевому и цериевому катализаторам. Указанное положение открывает, как нам кажется, определенные перспективы для использования отхода, получаемого по методу С. И. Вольфковича и А. И. Логиновой, в качестве редкоземельных катализаторов.

Сопоставление результатов, достигнутых при активации шамота окислами Th и Ce и фракции окислов редкоземельных элементов, с ранее полученными результатами активации шамота окислами Ni, Fe и V (1) показывает, что при использовании Th—Ce, Ce и редкоземельного катализаторов получают результаты лучшие, чем при активации пятиокисью ванадия, но несколько худшие, чем при использовании окисей Ni или Fe. Так, скорости горения гремучего газа в присутствии неактивированного шамота при 950° и при активации шамота пятиокисью ванадия при 600°, окисями Th и Ce, Ce и окислами редкоземельной фракции—при 500°, окисями Ni или Fe при 400° близки между собой.

Для выяснения влияния высокой температуры на каталитическую способность шамота, активированного фракцией окислов редкоземельных элементов, была проведена дополнительная серия опытов при температурах 400, 500, 600° после предварительной термической обработки на воздухе в течение 8 час. при 950°. Полученные результаты показаны на фиг. 2. Из рассмотрения кривых видно, что воздействие катализатора ослабевает после термической обработки, и та же скорость реакции достигается при температуре на 100° более высокой, чем до термической обработки.

Далее было проведено исследование каталитического воздействия на процесс горения гремучего газа в тех же условиях хибинского апатита, предоставленного нам директором Геологического музея имени А. П. Карпинского Академии Наук СССР В. И. Крыжановским. Указанный апатит содержал около 2% церия, 1% лантана и 0,6% неодима. Опыты, поставленные при температуре 400, 700 и 900°, не установили каталитического воздействия апатита на процесс горения, сколько-нибудь превосходящего воздействие шамота. При разрушении фосфатов и переводе редкоземельных элементов в окиси, очевидно, можно было бы ожидать получения каталитического эффекта, так как содержание церия в испытанных образцах апатита превосходит содержание церия в катализаторе, применявшемся во второй серии опытов (1%).

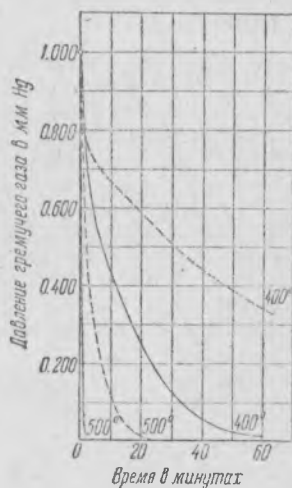
Таким образом установлено следующее:

1. Скорость горения гремучего газа в присутствии шамота может быть повышена путем нанесения на шамот смеси окисей тория и церия, окиси церия, а также фракции окислов редкоземельных элементов, выделенной из апатита.

2. При температурах порядка 400—500° все указанные катализаторы весьма близки между собой по активности.

3. При температуре 500° указанные катализаторы обеспечивают скорость процесса, равную скорости реакции в присутствии неактивированного шамота при 950°, т. е. снижают температуру при той же скорости реакции на 450°.

4. Фракция окислов редкоземельных элементов, выделенная из апатита, показала таким образом значительную каталитическую активность и может представить интерес в качестве дешевого и доступного катализатора взамен цериевого и торий-цериевого катализаторов.



Фиг. 2. Влияние высокой температуры на активность шамота, покрытого фракцией окислов редкоземельных элементов: сплошная кривая — скорость горения гремучего газа до термической обработки катализатора, пунктирные кривые — после термической обработки.

5. Активация шамота окислами редкоземельных элементов дает снижение температуры реакции большее, чем при активации шамота пятиокисью ванадия, но меньшее, чем при активации его окисями никеля или железа.

6. При термической обработке эффективность активированного фракцией окислов редкоземельных элементов шамота снижается.

7. Рабста подтвердила значительный интерес использования в качестве катализатора уральского дунита, так как при активации шамота окисями тория и церия, церия и фракцией окислов редкоземельных элементов все же не удалось превзойти каталитического эффекта неактивированного дунита.

Лаборатория беспламенного горения  
Энергетического института  
Академии Наук СССР

Поступило  
7 III 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Б. Равич и Б. А. Захаров, ДАН, XXVI, № 1 (1940). <sup>2</sup> R. Bohm, Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht (1910). <sup>3</sup> Gesamtbericht Weltkraftkonferenz, B. V, Energieversorgung der öffentlichen Beleuchtung, S. 92 (1939). <sup>4</sup> R. L. Swan, J. Chem. Soc., 125, 780 (1924). <sup>5</sup> A. B. Goggs, J. Chem. Soc., 2667 (1928). <sup>6</sup> М. Н. Сораух, Bull. Chim. France, 49—50, 1398 (1931). <sup>7</sup> А. И. Логинова, ЖХИ, XV, № 1 (1938).