

Академик А. В. ТОПЧИЕВ и А. П. БАЛЛОД

АДСОРБЦИЯ ФТОРИСТОГО БОРА НА ПРОСТЫХ И СМЕШАННЫХ ОКИСЛАХ МЕТАЛЛОВ

Настоящее исследование было начато в связи с имеющимися в литературе данными о влиянии добавок фтористого бора на состав и количество продуктов превращения углеводородов при алюмосиликатном катализе (1, 2). Единственная подробная работа, известная по этому

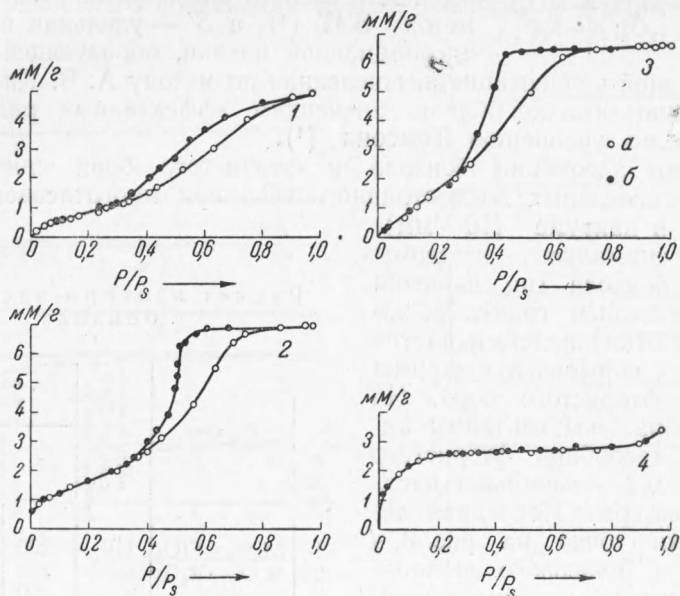


Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции бензола при 20°. 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$; 3 — SiO_2 ; 4 — Al_2O_3 . а — адсорбция, б — десорбция

вопросу, оставила неясным, чем вызван добавочный каталитический эффект — каталитическим действием газообразного фтористого бора на продукты реакции или каталитическим действием адсорбционного соединения между фтористым бором и алюмосиликатом. Возможность образования подобных поверхностных соединений, существующих при повышенных температурах, также была спорной, поскольку в литературе вообще нет данных об адсорбции фтористого бора поверхностью твердых тел.

В настоящей работе изучалась адсорбция фтористого бора силикагелем, окисью алюминия, смешанным алюмохромовым гелем и алюмо-

силикатным катализатором типа Гудри при 20,0°. Все образцы, кроме катализатора Гудри, получались из химически чистых исходных веществ. Адсорбция изучалась на установке с пружинными кварцевыми микровесами. Колебания температуры микровесов не превышали 0,05°. Чувствительность весов при навеске в 0,05 г соответствовала $1,5 \cdot 10^{-3}$ мм/г для фтористого бора и $1,3 \cdot 10^{-3}$ мм/г для бензола. Давление отсчитывалось по манометру Мак-Леода (от 10^{-4} до 1 мм) и U-образному манометру (от 0,1 до 40 мм с точностью $\pm 0,025$ мм и от 40 до 760 мм с точностью до $\pm 0,5$ мм). Фтористый бор получался непосредственно в установке разложением комплекса $\text{VF}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ и очищался от анизола, следов фтористого водорода и постоянных газов перемораживанием из ампулы в ампулу и откачиванием. Краны установки смазывались обычной смазкой, обработанной при 100° фтористым бором и затем откаченной при 100° в вакууме (3).

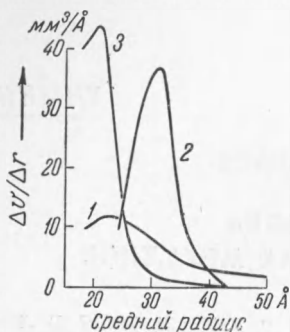


Рис. 2. Распределение объемов пор, вычисленное из изотерм десорбции паров бензола 1 — $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; 2 — $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$; 3 — SiO_2

лу капиллярной конденсации, вычисленная по методу А. В. Киселева (5). Распределение объемов пор по значениям эффективных радиусов пор рассчитано по уравнению Томсона (4).

Изотермы адсорбции бензола и фтористого бора снимались на образцах, доведенных до постоянного веса при многочасовом нагревании (400°) в вакууме (10^{-5} мм).

Сначала снимались изотермы адсорбции бензола (на чашечки весов помещались гранулы), затем бензол откачивался, и на тех же навесках снимались изотермы адсорбции фтористого бора. На рис. 3 изображены изотермы адсорбции и десорбции фтористого бора, на рис. 4 — начальная часть тех же изотерм. Последняя десорбционная точка на рис. 3, 4 снята после 5-часового вымораживания при 20° жидким азотом при $5 \cdot 10^{-3}$ мм, а на кривых рис. 4 — после 15-часового откачивания при 20° ртутными насосами ($5 \cdot 10^{-5}$ мм). Из рис. 3 и 4 следует, что, в основном, фтористый бор при 20° адсорбируется необратимо. Необратимость менее всего выражена для силикагеля, но и здесь около 50% от общего адсорбированного количества не десорбируется при комнатной температуре.

После откачивания фтористого бора при 20° была исследована десорбция его при нагревании в вакууме (табл. 2). При каждой температуре, указанной в таблице, образцы доводились до постоянного веса. Нами не устанавливалось, происходит ли при нагревании простая де-

Для характеристики взятых образцов на рис. 1 приведены изотермы адсорбции бензола, а на рис. 2 и в табл. 1 — результаты расчета этих изотерм. В табл. 1 * S — удельная поверхность скелета адсорбента, вычисленная по методу БЭТ (4), а S' — удельная поверхность адсорбционной пленки, образующейся к нача-

Таблица 1

Расчет изотерм адсорбции бензола

№	Образец	мм/г в моно-слое по БЭТ	Уд. поверхн. в м²/г		Общий объем пор в см³/г
			S	S'	
1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	1,0	200	150	0,43
2	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	1,50	295	260	1,02
3	SiO_2	2,5	490	345	0,58
4	Al_2O_3	2,1	410	—	0,31

* Площадь молекулы бензола принята за $32,6 \text{ \AA}^2$. Расчет — из объема грамма-моля при 20°.

сорбция фтористого бора или же идет химическая реакция с поверхностью с образованием испаряющихся соединений (B_2O_3 , SiF_4).

Таблица 2

Десорбция фтористого бора при нагревании

Условия десорбции *	Адсорбировано, мМ/г $Al_2O_3-Cr_2O_3$	Условия десорбции **	Адсорбировано, мМ/г		
			Al_2O_3	SiO_2	$Al_2O_3-SiO_2$
20°; 54 мм ***	3,09	20°; 504 мм ***	3,50	0,96	0,93
20°; 15 ч.; $5 \cdot 10^{-3}$ мм	2,77	20°; 15 ч.; $5 \cdot 10^{-5}$ мм	2,76	0,43	0,68
100°; 7 ч.; $0,5 \cdot 10^{-3}$ мм	2,32	100°; 7 ч.; $5 \cdot 10^{-5}$ мм	2,13	0,40	0,50
250°; 7 ч.; $2 \cdot 10^{-4}$ мм	1,95	250°; 2,5 ч.; $5 \cdot 10^{-5}$ мм	2,05	0,28	0,41
300°; 8 ч.; $2 \cdot 10^{-4}$ мм	1,79	300°; 6 ч.; $5 \cdot 10^{-5}$ мм	1,49	0,25	0,29
400°; 8 ч.; $2 \cdot 10^{-4}$ мм	1,56	400°; 28 ч.; $5 \cdot 10^{-5}$ мм	1,11	0,24	0,12
400°; 8 ч.; $5 \cdot 10^{-5}$ мм	1,51				

* Вымораживание жидким азотом. ** Откачивание ртутными насосами. *** Максимальная адсорбция.

Данные, представленные в табл. 2, характеризуют большую прочность поверхностного соединения между окислами и фтористым бором.

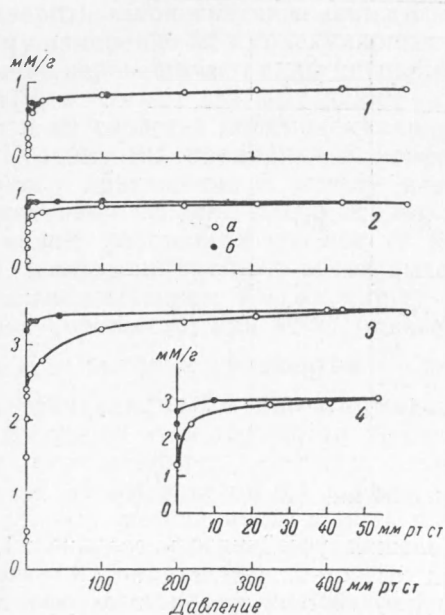


Рис. 3. Изотермы адсорбции и десорбции фтористого бора. 1 — SiO_2 ; 2 — Al_2O_3 ; 3 — Al_2O_3 ; 4 — $Al_2O_3-Cr_2O_3$. а — адсорбция, б — десорбция

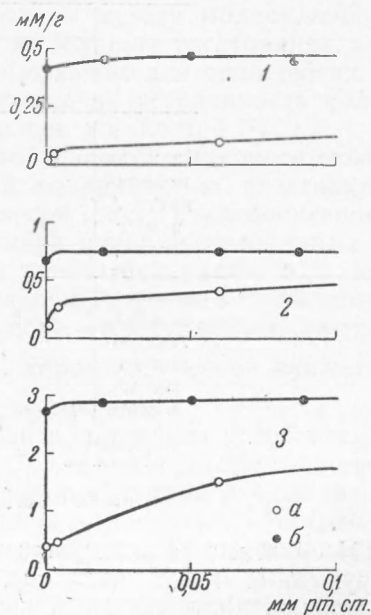


Рис. 4. Начальная часть изотерм адсорбции и десорбции фтористого бора. Обозначения те же, что на рис. 3

При 300° поверхность окислов прочно удерживает 85—50% от количества фтористого бора, адсорбированного при большом давлении и 20°. При 400° окись алюминия и алюмохромовый гель еще удерживают, соответственно, 30 и 50%, а силикагель и катализатор Гудри, соответственно, 28 и 8% от количества, адсорбированного при большом давлении и 20°.

В табл. 3 приведен расчет количества фтористого бора, адсорбированного мономолекулярно на 100 м² поверхности. Расчет показывает,

что на единице площади поверхности окиси алюминия находится в 5 раз больше фтористого бора, чем на единице площади поверхности силикагеля. Очевидно, что количество одного и того же вещества, адсорбированного мономолекулярно на единице доступной ему поверхности различных твердых тел, зависит от энергии связи этого вещества с поверхностью твердого тела. Наш расчет, по видимому, свидетельствует о большей энергии связи фтористого бора с поверхностью окиси алюминия, чем с поверхностью силикагеля. Алумосиликат занимает промежуточное положение: расчет может искажаться вследствие мелкопористости окиси алюминия. Относительно небольшие, по сравнению с молекулами бензола, молекулы фтористого бора могут адсорбироваться на поверхности мелких пор, недоступных молекулам бензола и не учитываемых поэтому методом БЭТ. Учет поверхности этих мелких пор уменьшит величину адсорбции фтористого бора, рассчитанную на 100 м² поверхности окиси алюминия. Однако алюмохромовый гель, наиболее крупнопористый из всех исследованных образцов, адсорбирует мономолекулярно на единице поверхности еще больше фтористого бора, чем мелкопористая окись алюминия. Это сопоставление не оставляет сомнения в различии энергий связи, а следовательно, и свойств поверхностных соединений фтористого бора с различными окислами.

Таблица 3

Адсорбция на 100 м² поверхности¹

	Образцы			
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ — — Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ — — SiO ₂	SiO ₂
Площадь поверхности S в м ² /г	410	280	200	490
Колич. BF ₃ в монослое в мм/г	3,2*	3,1**	0,84*	0,84*
Адсорбция на 100 м ² в мм	7,8 · 10 ⁻³	1,1 · 10 ⁻²	4,2 · 10 ⁻³	1,7 · 10 ⁻³

* При 100 мм. ** При 54 мм.

Необратимость адсорбции и большая устойчивость соединений, обнаруженные нами, являются, как известно, признаками химической адсорбции. Следовательно, при взаимодействии фтористого бора с поверхностью окиси алюминия, силикагеля, алюмохромового геля и алумосиликата идет необратимая химическая адсорбция, и тогда прочные адсорбционные соединения фтористого бора с поверхностью этих веществ являются обычными химическими соединениями, образованными под действием тех же сил, которые действуют при обычных химических реакциях.

Поступило
24 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, Ю. С. Липатов, ДАН, **76**, 547 (1951). ² J. Plank, Ам. патент 2428741; Chem. Abstr., **41**, 7730 (1941). ³ H. S. Booth, D. R. Martin, Boron Trifluoride and its Derivatives, N. Y.—London, 1949. ⁴ С. Брунауэр, Абсорбция газов и паров, 1948. ⁵ А. В. Киселев, Усп. хим., **14**, 367 (1945).