

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. В. КРЫЛОВ, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ
и Е. А. ФОКИНА

**ИЗЫСКАНИЕ АДсорбЦИОННОГО МЕТОДА ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЩЕЛОЧНЫХ СВОЙСТВ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Для изучения каталитических свойств поверхностей, действующих по кислотно-основному механизму, важно иметь прямые методы определения числа и качества кислотных и щелочных центров поверхности.

За последние годы в результате работ ряда советских (¹⁻⁴) и зарубежных (⁵⁻⁸) исследователей предложены методы измерения кислотных свойств, из которых наиболее эффективными оказались методы, основанные на измерении величины и прочности специфической адсорбции слабых оснований: аммиака, пиридина, хинолина и др. (⁶⁻⁸), а также методы, основанные на изучении отравляющего действия щелочей на активность катализаторов (^{1, 4, 8}). В большинстве этих работ изучались кислотные свойства алюмосиликатных катализаторов крекинга и некоторых родственных материалов. Некоторые авторы (^{6, 7}) считают, что активность этих катализаторов является прямой функцией содержания протона на поверхности. По мнению других (^{1, 8, 9}), кислотные и каталитические свойства поверхности обусловлены наличием на поверхности «активного» катиона, характеризующегося большим значением отношения заряда к радиусу: H^+ , Al^{+++} , Th^{++++} , т. е. на поверхности находится кислота «типа Льюиса», а не «типа Бренстеда».

Такие методы, к сожалению, полностью отсутствуют для характеристики щелочных свойств поверхности. В то же время ряд веществ, обладающих щелочными свойствами, является катализаторами для некоторых реакций, например для реакции дегидрирования спиртов, поэтому желательность такой характеристики очевидна. Мы решили восполнить этот пробел, используя адсорбцию на изучавшихся нами катализаторах веществ с кислыми свойствами. Вещество, используемое для этих целей, должно быть слабой кислотой, в противном случае адсорбция может оказаться необратимой и можно опасаться реакции всего твердого тела, обладающего щелочными свойствами, а не только его поверхности, с веществом, используемым для измерения. От последнего требуется также достаточная химическая устойчивость в контакте с исследуемым твердым телом и ряд других свойств. Большинству этих требований удовлетворяет фенол C_6H_5OH .

Упругость пара фенола при комнатной температуре около 0,1 мм рт. ст. Это позволило изучать адсорбцию фенола весовым методом на кварцевых пружинных весах, сообщавшихся с ампулой, наполненной фенолом. Перед проведением опыта адсорбент тренировался при 300—380° и непрерывной откачке вакуумным насосом в течение 3—4 час.

Кинетика адсорбции изучалась при постоянном давлении фенола до «насыщения», т. е. до того периода, когда в течение 2—4 час. не наблюдалось заметного изменения положения чашечки весов. Аналогичным образом изучалась кинетика десорбции — при откачке вакуумным насосом (10^{-5} — 10^{-6} мм) до ее практического прекращения. Опыты проводились в следующем порядке: адсорбция фенола при 20°, десорбция

его при 20, 100, 200, 300 и 380°; адсорбция при 100°, десорбция при 100, 200, 300 и 380°; адсорбция при 200°, десорбция при 200, 300 и 380°. При 380° почти на всех изучавшихся нами образцах фенол полностью десорбировался с поверхности. Таким способом нами была изучена кинетика адсорбции и десорбции фенола на различных кислых, основных и амфотерных адсорбентах: BeO, MgO, ZnO, CdO, CaO, Ca(OH)₂, Al₂O₃, SiO₂ и алюмосиликатном катализаторе крекинга. Варьировались не только вещества, но и метод их получения. Так например, была изучена окись бериллия, полученная разложением карбоната и нитрата, осаждением гидроокиси с ее последующим разложением и др. Параллельно с изучением адсорбции фенола проводились измерения каталитической активности указанных катализаторов по отношению к реакции разложения изопропилового спирта.

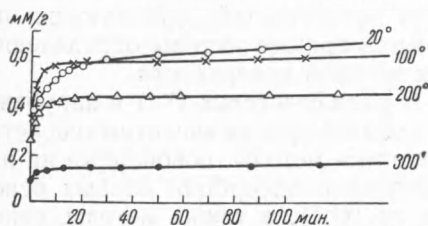


Рис. 1. Кинетические изотермы адсорбции фенола на окиси бериллия

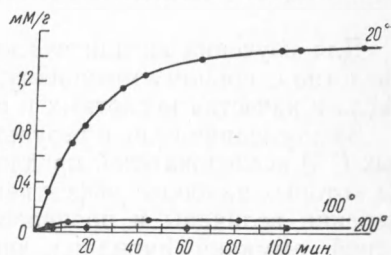


Рис. 2. Кинетические изотермы адсорбции фенола на силикагеле

На рис. 1 приведены кинетические изотермы адсорбции фенола на окиси бериллия. В то время как предел насыщения адсорбции уменьшается с ростом температуры, скорость адсорбции возрастает, в результате чего, например, изотерма, полученная при 100°, пересекает изотерму, полученную при 20°. Аналогичный вид имеют кинетические изотермы адсорбции на большинстве других адсорбентов: ZnO, MgO, Al₂O₃ и др., за исключением резко щелочных: CaO и Ca(OH)₂ и резко кислотных: силикагеля и алюмосиликата. Кинетические изотермы адсорбции на силикагеле приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, на силикагеле (а также на алюмосиликате), вследствие малой величины адсорбции при высокой температуре, с достаточной точностью удается снять изотерму лишь при 20°.

На всех изучавшихся нами образцах, за исключением SiO₂ и алюмосиликата, адсорбция фенола весьма прочная и протекает во времени. При 20° при десорбции на большинстве катализаторов удавалось снять лишь около 10—20% адсорбированного фенола. С повышением температуры десорбции до 100° с поверхности кислых веществ (силикагеля и алюмосиликата) практически весь адсорбированный фенол удалялся. С поверхности сильно щелочной окиси кальция даже при 380° не удавалось полностью десорбировать фенол. С поверхностью амфотерной окиси алюминия фенол также прочно связывался, хотя и менее прочно, чем с CaO. На BeO, MgO, ZnO, CdO также наблюдается заметная хемосорбция, однако фенол связывается в этом случае менее прочно, чем с окисью кальция.

С ростом температуры на большинстве окислов величина адсорбции фенола уменьшается. Если после адсорбции при 100—200° вести десорбцию при той же температуре, то количество фенола, снимающееся при этом с поверхности, составляет обычно небольшую (10—30%) долю общей адсорбции. На рис. 3 показана зависимость адсорбции фенола на разных адсорбентах от температуры, т. е. изобары адсорбции, вычисленные по пределам насыщения кинетических изотерм адсорбции. Из этого графика явствует, что наблюдаемая адсорбция фенола на кислых ката-

лизаторах быстро снижается с увеличением температуры, на окиси алюминия и окиси бериллия снижается более медленно, а на окиси кальция при 100° на построенной таким способом изобаре адсорбции наблюдается максимум.

Интересно отметить, что количество фенола, адсорбированного при низкой температуре (20°) на 1 м² поверхности разных катализаторов, приблизительно одинаково, в то время как прочность связи фенола с этими катализаторами для разных образцов резко различна. Если исключить 1 аномальный образец ВеО и 2 образца кислых адсорбентов, то количество адсорбированного при 20° фенола колеблется в пределах 5—8 μ мол. на 1 м² поверхности, вычисленной по БЭТу на основании измерения адсорбции *n*-гептана (площадка *n*-гептана 59 Å² (10)). Это

соответствует величине площадки, занимаемой одной молекулой фенола, равной 20—30 Å². Так как площадка, занимаемая молекулой бензола, равна 32 Å² (10), следует предположить, что на изучавшихся нами образцах фенол, адсорбируясь, располагается не плашмя, а торчком, вероятно, гидроксильно к поверхности катализатора. На такое расположение молекулы указывают Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин (11), а также А. В. Киселев, К. Г. Красильников и Л. Н. Соболева (12), изучавшие адсорбцию фенола на сили-

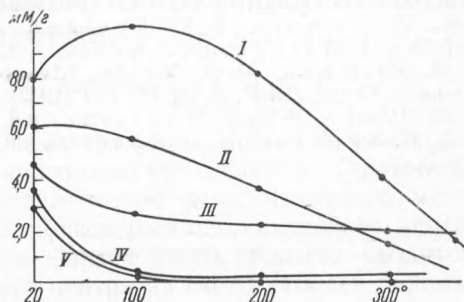


Рис. 3. Зависимость адсорбции фенола от температуры на окиси кальция (I), окиси бериллия (II), окиси алюминия (III), алюмосиликате (IV) и силикагеле (V)

кагеле и ставившие себе другие цели. Согласно выводам их работ, фенол адсорбируется на силикагеле с образованием водородной связи. Это возможно и в нашем случае при адсорбции фенола на силикагеле и алюмосиликате, однако на всех других катализаторах адсорбционная связь с фенолом значительно прочнее.

Для характеристики кислых свойств каталитической поверхности аналогичным образом нами была изучена адсорбция пиридина. Связь пиридина с поверхностью изученных катализаторов значительно менее прочна, чем связь фенола. Более прочная связь адсорбированного пиридина наблюдается с поверхностью кислых (силикагель и алюмосиликат) и амфотерных (ВеО и Al₂O₃) соединений. Расположение катализаторов по прочности связи адсорбированного пиридина до некоторой степени обратно расположению по прочности связи адсорбированного фенола.

Сопоставление адсорбционных и каталитических данных показывает, что катализаторы, наиболее прочно адсорбирующие фенол, направляют реакцию разложения изопропилового спирта преимущественно в сторону дегидрирования; катализаторы, адсорбирующие наиболее прочно пиридин, — в сторону дегидратации.

Проведенное исследование показывает, что адсорбция фенола на твердых телах с щелочными свойствами протекает как активированная адсорбция. Повидимому, прочность ее растет с ростом щелочных свойств, а по энергии активации и теплоте адсорбции поверхность неоднородна. Это делает принципиально возможным разработку адсорбционного метода количественной характеристики щелочных свойств. Кроме фенола, можно использовать другие летучие соединения со слабо кислыми свойствами. Метод непригоден для изучения катализаторов, прочно связывающихся с фенолом или образующих комплексные соединения, хотя круг таких веществ, повидимому, невелик. Изучение адсорбции пиридина показывает, что последняя протекает во времени и имеет активированный характер. Для характеристики кислотных свойств поверхности,

кроме емкости по органическому основанию, целесообразно определять также теплоты адсорбции и энергии активации. Для полноты характеристики кислотно-основных свойств адсорбционным путем необходимо проводить независимые измерения активированной адсорбции как слабых кислот, так и щелочей, так как поверхность может обладать амфотерными свойствами.

Поступило
12 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Битепаж, ЖОХ, 17, 199 (1947). ² Б. Л. Молдавский, Л. С. Безедель, ЖОХ, 16, 6133 (1946). ³ А. П. Баллод, К. В. Топчиева, Усп. хим., 20, 161 (1951). ⁴ К. Г. Миессеров, ДАН, 84, 1009 (1952); 87, 627 (1952); Усп. хим., 22, 279 (1953). ⁵ С. С. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41, 2564 (1949). ⁶ M. W. Tamele, L. R. Reyland, Meet. Am. Chem. Soc. (March, 1949). ⁷ H. Weil-Malherbe, J. Weiss, J. Chem. Soc., 2164 (1948). ⁸ A. G. Oblad, T. H. Milliken, G. A. Mills, Advances in Catalysis, 3, 199 (1951). ⁹ А. Н. Теренин, Вестн. ЛГУ, 8, № 11, 149 (1953). ¹⁰ H. K. Livingston, J. Coll. Sci., 4, 447 (1949). ¹¹ Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 66, 885 (1949). ¹² А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, ДАН, 94, 85 (1954).