

Л. А. МАХЛИС, В. Э. ВАССЕРБЕРГ

РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ МОЛЕКУЛ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА В АДсорбЦИОННОМ СЛОЕ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 28 IX 1971)

Вопрос о характере адсорбционного слоя и, в частности, выбор между моделью локализованной и подвижной адсорбции неоднократно обсуждался в литературе и, по-видимому, в разных случаях допускались различные решения. Экспериментальные данные по этому вопросу относительно немногочисленны и основаны обычно на чисто физических измерениях. Ценная информация может быть получена при исследовании химического поведения адсорбированных молекул. Так, одним из нас (совместно с А. А. Баландиным, Ф. Э. Энглиной и Т. В. Георгиевской) ^(1, 2), на основании исследования кинетики реакции дегидратации спиртов в адсорбционном слое на Al_2O_3 , была предположена возможность поверхностной диффузии даже для относительно прочно связанных хемосорбированных молекул уже при температурах 60—150° С. Позднее в работе ⁽³⁾, также на основании кинетических данных по торможению этой реакции пиридином и диоксаном, установлена неоднородность поверхности окиси алюминия по каталитическим свойствам, определено число активных участков на поверхности и показано, что оно во много раз меньше общего числа молекул, разлагающихся в адсорбционном слое. Это было также объяснено поверхностной регенерацией центров за счет миграции адсорбированных молекул. В дальнейшем ⁽⁴⁾ при использовании более сильных ядов — триэтиламина и аммиака показано, что при заполнениях изопропанолом порядка 5% от монослойного (и при отсутствии спирта в газовой фазе) на одном активном центре может разложиться свыше 200 молекул *изо*- C_3H_7OH .

Целью настоящей работы было проведение независимым путем экспериментальной проверки предположения о поверхностной миграции изопропанола примерно в тех же условиях, что и в работах ⁽¹⁻⁴⁾ и на катализаторе, для которого заранее найдена резкая неоднородность поверхности по каталитической активности. При этом мы применили принцип дифференциально-изотопного метода, предложенного в работах ^(5, 6), и примененного ранее к исследованию реакций в адсорбционном слое ⁽⁷⁾ с целью выяснения вопроса об адсорбционной или каталитической неоднородности изученных ими катализаторов. В нашем случае, как и в работах ⁽¹⁻⁴⁾, количество молекул спирта, разлагающихся в адсорбционном слое в отсутствие яда, не превышало 50—60% в условиях реакции и сильно уменьшалось при отравлении, так же как и скорость реакции. Это могло объясниться либо тем, что яд преимущественно занимает и стойко блокирует наиболее каталитически активные участки, не препятствуя свободной миграции остальных молекул, либо затрудняет эту миграцию, приводящую к поверхностной регенерации центра. Применение дифференциально-изотопного метода в первом случае должно было привести к тому, что все фракции образующегося (хотя и в меньшем количестве) пропилена, независимо от очередности адсорбции спирта или яда, должны были иметь одинаковую удельную радио-

активность вследствие перемешивания молекул спирта за счет поверхностной миграции. Во втором случае следовало бы ожидать резкого увеличения удельной радиоактивности одной из фракций C_3H_6 , соответствующей разложению молекул меченого изопропанола, адсорбированных на какой-то группе активных участков и прочно фиксированных на них.

Работу проводили в циркуляционной вакуумной установке, снабженной дополнительным маленьким насосом Ленгмюра, позволявшим периодически откачивать образующийся пропилен и перемораживать его в одну из 4 ловушек, охлаждаемых жидким азотом. Катализатором служила активная $\gamma-Al_2O_3$ (образец № 1 из работы (2) в количестве 4 г, удельная поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$). Адсорбцию *изо*- C_3H_7OH и $CH_3C^{14}H(OH)CH_3$ в количествах 3 и 0,15% от монослойного заполнения соответственно, а также адсорбцию блокирующих веществ (воды, метанола) и ядов (диоксана и пиридина) проводили в различной последовательности при комнатной температуре. Полноту адсорбции, так же как и ход последующей реакции, контролировали манометрически.

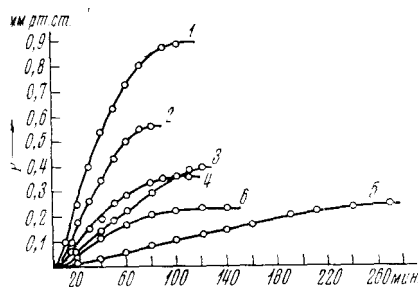


Рис. 1. Кинетические кривые дегидратации изопропанола в адсорбционном слое на окиси алюминия. 1 — на неотравленной поверхности; 2 — с блокировкой метанолом (20% от монослойного покрытия); 3 и 5 — с отравлением диоксаном (0,2 и 0,4% от монослоя соответственно); 4 и 6 — с отравлением пиридином (0,2 и 0,4% от монослоя соответственно)

После завершения адсорбции катализатор быстро доводили до требуемой температуры ($100^\circ C$), помещая реактор в сосуд с кипящей водой, и проводили реакцию дегидратации адсорбированного изопропанола.

Поскольку эта методика несколько отличалась от применявшейся ранее, когда адсорбцию проводили непосредственно при температуре реакции, были

проведены специальные контрольные опыты, показавшие что время разогрева не превышает 5 мин. при общей длительности эксперимента 150—280 мин. Кинетические кривые, получаемые по новой методике, отличаются от наблюдавшихся ранее лишь небольшим изгибом в начальной части (рис. 1, 1 и 2). Таким образом можно было последовательно отбирать 4 фракции продуктов реакции, перемораживая их сначала в ловушки, а затем в калиброванную емкость смесиеля, где измеряли количество пропилена, добавляли необходимый процент метана и смесь переводили в счетчик внутреннего наполнения, описанный в работе (8) и допускавший проведение радиометрических измерений без промежуточного сжигания до CO_2 .

Для улавливания следов *изо*- C_3H_7OH , которые могли бы десорбироваться при откачке продуктов реакции, между реактором и ловушками помещали поглотительный патрон с Al_2O_3 . Время отбора проб, в зависимости от условий проведения опытов, варьировали таким образом, чтобы весь процесс отбора заканчивался в начальный период реакции, задолго до ее завершения, а количества отбираемого в каждой фракции газа были примерно равны. Между опытами катализатор сначала тренировали в атмосфере кислорода при 450° , а затем при той же температуре в высоком вакууме до достижения давления порядка $7 \cdot 10^{-3}$ тор. Для получения более надежных результатов проводили контрольные и параллельные опыты (см. табл. 1 и рис. 1).

Как показывает рис. 1, 2—6, тормозящее действие метанола, диоксана и пиридина, наблюдавшееся ранее, но при более высоких температурах $120—135^\circ$, обнаружено и в условиях наших опытов — при 100° . Некоторым отличием было лишь то, что в наших условиях сильно сглаживается разница в степени отравляющего действия диоксана и пиридина. Результаты

опытов с применением меченого изопропилового спирта в отсутствие блокирующего вещества (опыты №№ 1—8 табл. 1) показали, что в условиях эксперимента происходит перемешивание последовательно адсорбированных меченых и немеченых молекул спирта по всей поверхности адсорбента, что приводит к практическому равенству удельных радиоактивностей во всех фракциях образовавшегося пропилена. Эта радиоактивность соответствует той, которая наблюдается, если сразу адсорбировать готовую смесь меченого и немеченого спиртов соответствующего состава.

Таблица 1

Распределение радиоактивности образующегося пропилена (в % от суммы общей зарегистрированной активности) в последовательно отбираемых пробах *

№ опыта	Отравляющее в-во, % от монослоя	Последовательность проведения адсорбции	Номер пробы			
			1	2	3	4
1	—	$C^{14} + C^{12}$	23,3	24,3	24,2	28,2
2	—	$C^{12} + C^{14} + C^{12}$	21,0	25,6	27,2	28,2
3	—	$C^{12} + C^{14}$	26,5	21,5	23,9	26,1
4 **	—	$C^{14} + C^{12}$	24,2	24,6	24,6	26,6
5	H ₂ O 2	H ₂ O + $C^{14} + C^{12}$	25,3	24,6	24,2	26,9
6	4	То же	24,8	29,1	21,3	24,8
7	6	» »	25,1	24,2	24,0	26,7
8	4	H ₂ O + $C^{12} + C^{14}$	25,5	25,2	23,5	25,8
9	CH ₃ OH 20	Яд + $C^{14} + C^{12}$	23,9	24,7	25,6	25,8
10	То же	$C^{14} + \text{яд} + C^{12}$	23,5	24,6	26,3	25,6
11	Диоксан 0,2	$C^{14} + C^{12} + \text{яд}$	21,7	25,3	26,3	25,6
12	То же	Яд + $C^{14} + C^{12}$	26,4	24,1	23,1	26,4
13	» »	$C^{14} + \text{яд} + C^{12}$	23,4	24,4	25,9	26,3
14	Диоксан 0,4	$C^{14} + C^{12} + \text{яд}$	21,8	21,7	27,2	25,3
15 ***	То же	То же	24,5	25,4	24,7	25,4
16	Пиридин 0,4	Яд + $C^{14} + C^{12}$	22,8	25,9	25,9	25,4

* Средние значения из 2—4 параллельных опытов. Максимальная относительная ошибка +20% от измеряемой величины.

** Адсорбировали 12% от монослоя изопропилового спирта.

*** Другие времена отбора последовательных проб пропилена.

Процесс перемещения молекул в адсорбированном слое на поверхности катализатора происходит, по-видимому, со скоростью, превышающей скорость поверхностной химической реакции, и не зависит от времени выдержки при комнатной температуре до начала реакции, а также от последовательности адсорбции меченого и немеченого спиртов.

Аналогичные результаты, свидетельствующие о примерном (в пределах ошибки опыта) равенстве удельных радиоактивностей всех фракций образовавшегося пропилена при адсорбции сначала меченого, а затем немеченого спиртов или третьего вещества, позволяют заключить, что торможение не связано с затруднением миграции на активных участках после первых элементарных актов реакции, а обусловлено конкуренцией за эти участки и поверхностной миграцией спирта. Немеченый изопропанол, вода или метанол по своим адсорбционным коэффициентам не отличаются или мало отличаются от меченого спирта. Поэтому они не чересчур крепко фиксируются на активных участках и способны к поверхностной миграции, и, следовательно, независимо от порядка впуска компонентов происходит среднестатистическое распределение их по поверхности. Естественно, что количества этих веществ, необходимые для достижения сравнимого тормозящего действия, значительно больше, чем для диоксана и пиридина.

Два последних вещества сами, видимо, фиксируются на активных центрах относительно прочно и вытесняют с них молекулы изопропанола независимо от порядка адсорбции: они не вытесняются спиртом, но могут вытеснять его, если адсорбция их проходит после адсорбции спирта (опыты №№ 11, 13—15). Однако эти яды не препятствуют поверхностной мигра-

ции спирта на оставшихся свободными относительно менее активных участках, поэтому средняя радиоактивность десорбирующихся фракций также остается постоянной.

Вопрос о причинах выравнивания отравляющего действия диоксана и пиридина при более низких температурах, а также о характере адсорбции тех молекул спирта, которые не могут быть разложены в условиях реакции и остаются неизмененными на поверхности, еще требует дальнейшего выяснения, но в целом совокупность полученных радиохимических данных подтверждает существование поверхностной миграции дегидратирующихся хемосорбированных молекул спирта на окиси алюминия. Неучет этого явления при использовании дифференциально-изотопного метода в условиях химической реакции (а не простой адсорбции — десорбции неизмененных веществ) мог бы привести к ошибочным выводам об однородности поверхности окиси алюминия, в действительности резко неоднородной по своим каталитическим свойствам, как показывают данные об отравлении.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Э. Вассерберг, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, 12, «Наука», 1967, стр. 229. ² В. Э. Вассерберг, Ф. Э. Энглина и др., ДАН, 169, 861 (1966). ³ И. Л. Нахшунова, В. И. Якерсон, В. Э. Вассерберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2124. ⁴ И. Л. Нахшунова, Кандидатская диссертация, ИОХ АН СССР, 1970. ⁵ С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Acta Physicochim. URSS, 21, 519 (1946). ⁶ Н. П. Кейер, Сборн. Проблемы кинетики и катализа, 8, «Наука», 1955, стр. 224. ⁷ О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Кинетика и катализ, 1, 421, 542 (1960). ⁸ В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, М. П. Максимова, ЖФХ, 35, 858 (1961). ⁹ В. А. Баженов, Кандидатская диссертация, Инст. биофизики, М., 1967.