



Title	ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУХ ТИПОВ ЦЕНТРОВ АДСОРБЦИИ НА ОКИСНЫХ АДСОРБЕНТАХ
Author(s)	МАРДАЛЕЙШВИЛИ, Р. Е.; ХАДЖИЕВ, С. Н.
Citation	JOURNAL OF THE RESEARCH INSTITUTE FOR CATALYSIS HOKKAIDO UNIVERSITY, 16(3), 593-604
Issue Date	1968-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24883
Type	departmental bulletin paper
File Information	16(3)_P593-604.pdf



ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУХ ТИПОВ ЦЕНТРОВ АДСОРБЦИИ НА ОКИСНЫХ АДСОРБЕНТАХ

Р. Е. Мардаleyшвили*) и С. Н. Хаджиев*)

(Received June 7, 1968)

В предыдущем сообщении [1] было показано, что при обработке опытных данных по адсорбции различных веществ на окисных адсорбентах, использование управления БЭТ [2] и способа точки А [3] приводят соответственно к завышенным и к заниженным значениям количества вещества, монослойно заполняющего поверхность адсорбента. Неточность определения этого количества в обоих случаях растёт с увеличением склонности данного адсорбата к полимолекулярной адсорбции и уменьшением энергии взаимодействия его молекул с поверхностью адсорбента. Неучёт этого факта является, повидимому, причиной приводимого в литературе [4] заключения о том, что количество вещества, заполняющего монослой, зависит от размера посадочных площадок, которые имеют молекулы адсорбата на поверхности данного адсорбента при данной температуре.

В действительности эта зависимость является кажущейся, а количество молекул адсорбата в заполненном монослое определяется лишь числом центров на поверхности адсорбента, на которых может происходить адсорбция.

Количество центров адсорбции на поверхности было определено нами для образцов γ - Al_2O_3 , MgO и SiO_2 .

В настоящей работе способ измерения истинного количества вещества в монослое был применён для исследования более широкого, чем в [1] круга адсорбатов, а также для исследования взаимосвязи между закономерностями адсорбции на чистых поверхностях, необратимой адсорбции и адсорбции на поверхности, частично заблокированной необратимо адсорбированными веществами.

Результаты опытов и их обсуждение

На тщательно очищенных поверхностях образцов γ - Al_2O_3 , MgO и SiO_2

*) Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова Химический факультет, Кафедра Химической Кинетики.

исследовалась адсорбция ряда веществ.

В некоторых опытах после заполнения монослоя с поверхности адсорбента удалялась десорбирующаяся в вакуум часть адсорбата и затем на такой поверхности, частично заблокированной необратимо адсорбированным веществом, исследовалась повторная адсорбция того же вещества или азота.

Установка, детали методик регенерации адсорбента и проведения адсорбиционных измерений описаны ранее [1, 3].

1. В серии опытов, проведенных с одной и той же навеской $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовалась адсорбция NH_3 , CH_3OH , CH_3COCH_3 , эфиров- $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ и $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ при 20° , а также NO при -100° . Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 1, на котором видно, что

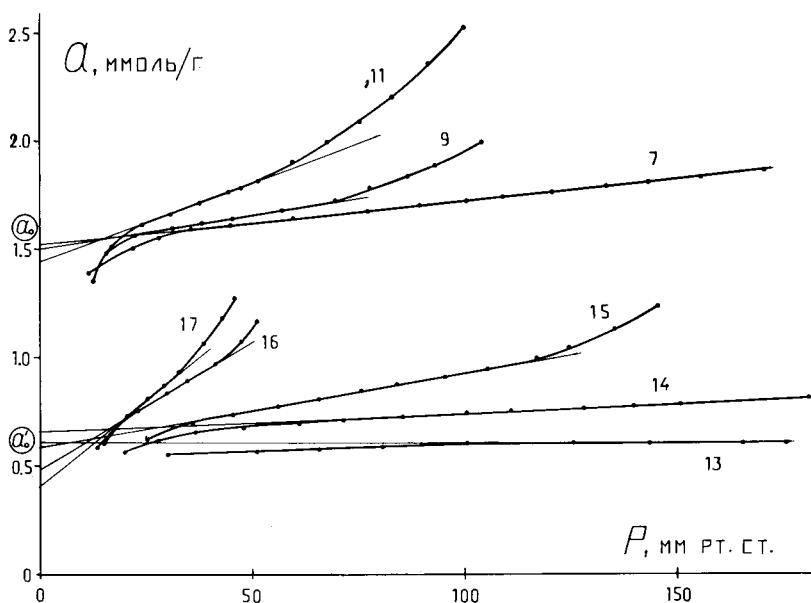


Рис. 1. Изотермы адсорбции различных веществ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (здесь и далее обозначения согласно нумерации в табл. 1).

эфиры и NO адсорбируются на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в количествах в 2–3 раза меньших, чем NH_3 , CH_3OH и CH_3COCH_3 .

— По данным этих изотерм находились значения $a_{\text{БЭТ}}$ и a_{A} , определяемые, соответственно, по уравнению БЭТ [2] и способу точки А [3] и характеризующие количества адсорбата в заполненном монослое. Значения $a_{\text{БЭТ}}$, a_{A} и α (наклона прямолинейного участка изотермы адсорбции

Дифференциальное определение двух типов центров адсорбции

соответствующего вещества) приведены в табл. 1.

Как уже отмечалось ранее [1], определяемые для различных адсорбатов значения $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$ в зависимости от α выражаются прямыми линиями $a_{\text{БЭТ}}=f(\alpha)$ и $a_{\text{А}}=\varphi(\alpha)$, экстраполяция которых к значению $\alpha=0$ отсекает на оси ординат отрезок $a_0=(a_{\text{БЭТ}})_0=(a_{\text{А}})_0$, равный по величине (в ммоль адсорбата на грамм адсорбента) истинному количеству адсорбата в заполненном монослое, а в случае адсорбции—также числу центров адсорбции на поверхности данного образца адсорбента.

Между тем, в случае исследованных нами адсорбатов, данные для этих веществ разделяются на две группы, для каждой из которых зависимости $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$ от α выражаются различными парами прямых (рис. 2).

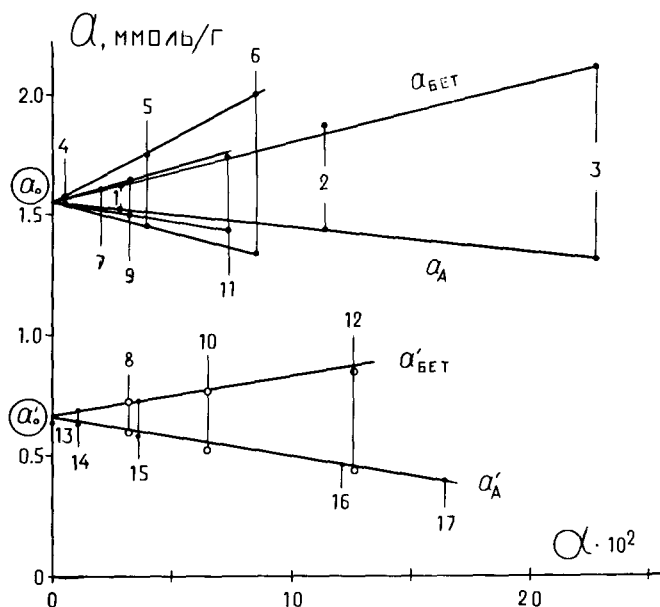


Рис. 2. Значения $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$ для адсорбции различных веществ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от α .

Первая пара из этих прямых, построенных по данным адсорбции NH_3 , CH_3OH и CH_3COCH_3 приводят к значению a_0 , равному 1,56 ммоль/гр., что совпадает со значением этой величины, полученной ранее [1] по данным адсорбции N_2 , Ar и O_2 при -196 и -183° на том же образце $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Вторая пара прямых $a'_{\text{БЭТ}}=f'(\alpha)$ и $a'_{\text{А}}=\varphi'(\alpha)$, построенных по данным адсорбции четырёх исследованных эфиров и NO приводит к значению $a_0'=0,64$ ммоль на грамм $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что составляет около 40% от значения

1,56 ммоль/гр. для количества адсорбированного в заполненном монослое каждого из указанных выше веществ.

Этот результат можно рассматривать как подтверждение высказываемого в литературе [5] представления о том, что на поверхности окисных адсорбентов могут существовать два типа центров адсорбции, обусловленных наличием в молекуле окиси двух типов атомов, в частности в случае $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ и O .

Вместе с тем, если принять, что при 20° монослойная адсорбция NH_3 , CH_3OH и CH_3COCH_3 , (а также N_2 , Ar и O_2 при -196 и -183°C происходит как на Al -, так и на O -центрах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, то отсюда следует, что составляющая 40% от её количества адсорбция эфиров и NO соответствует монослойному заполнению только Al -центров.

С другой стороны этот результат означает, что соотношение количеств Al - и O -центров адсорбции на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ совпадает со стехиометрическим соотношением атомов алюминия и кислорода, т.е. как и в объёме, так и на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оно равно 2 : 3.

Дальнейшая экспериментальная проверка заключений о двух типах центров адсорбции и соотношений их количеств была проведена в описанных ниже опытах.

2. В серии опытов после измерения адсорбции каждого из адсорбатов NH_3 , CH_3OH или CH_3COCH_3 проводилась их десорбция с поверхности при 20° при откачке десорбирующейся части газа до достижения

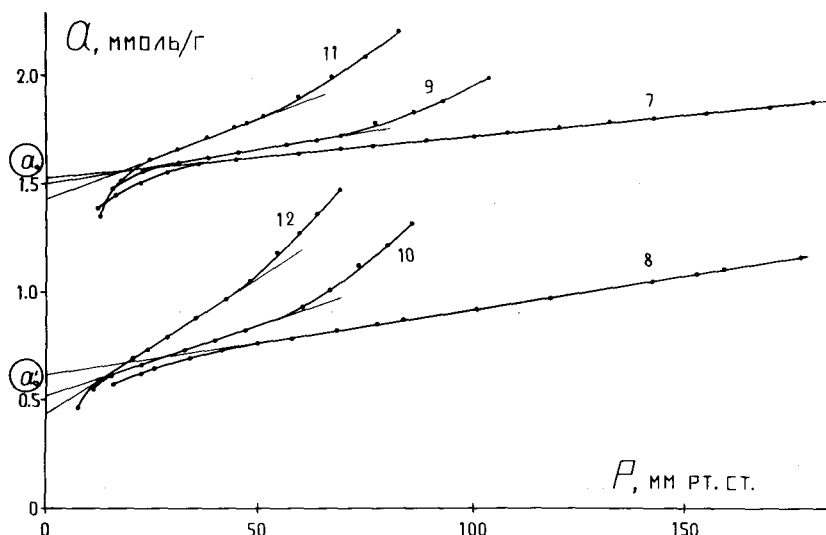


Рис. 3. Изотермы первичной и повторной адсорбции на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Дифференциальное определение двух типов центров адсорбции

в системе давления 10^{-5} – 10^{-6} мм рт. ст. При повторной адсорбции этих же веществ в соответствующих опытах (рис. 3) были найдены приведённые в таблице 1 значения $a'_{БЭТ}$ и a'_A , которые оказались меньшими по сравнению со значениями $a_{БЭТ}$ и a_A для первичной адсорбции этих же веществ на чистой поверхности γ - Al_2O_3 .

На рис. 2 видно, что данные для повторной адсорбции NH_3 , CH_3OH

ТАБЛИЦА № 1

Опытные данные по первичной и повторной (II) адсорбции различных веществ на γ - Al_2O_3 , MgO и SiO_2 (точность измерений 3–5% от измеряемой величины).

№№ опытов	Адсорбат	$T^\circ C$	$10^3 \alpha$ ммоль гр.мм рт.ст.	a_A ммоль гр.	$a_{БЭТ}$ ммоль гр.	a_0, a'_0 ммоль гр.	$\frac{a'_0}{a_0} 100\%$
Адсорбент γ - Al_2O_3							
1.	N_2	–196	2,8	1,52	1,62	1,56	
2.	Ar	–196	11,4	1,44	1,87	1,56	
3.	O_2	–196	22,8	1,32	2,12	1,56	
4.	N_2	–183	0,5	1,55	1,58	1,56	
5.	Ar	–183	3,9	1,45	1,75	1,56	
6.	O_2	–183	8,5	1,34	2,00	1,56	
7.	NH_3	20	2,0	1,52	1,61	1,56	
8.	NH_3 -II	20	3,2	0,60	0,73	0,64	41
9.	CH_3OH	20	3,2	1,50	1,65	1,56	
10.	CH_3OH -II	20	6,5	0,52	0,77	0,64	41
11.	CH_3COCH_3	20	7,3	1,44	1,74	1,56	
12.	CH_3COCH_3 -II	20	12,6	0,44	0,85	0,64	41
13.	NO	–100	0	0,60	0,62	0,61	37
14.	$(CH_3)_2O$	20	1,1	0,63	0,69	0,64	41
15.	$(C_2H_5)_2O$	20	3,6	0,58	0,73	0,64	41
16.	$(i-C_3H_7)_2O$	20	12,1	0,47	—	0,64	41
17.	$(n-C_3H_7)_2O$	20	16,4	0,40	—	0,64	41
18.	N_2/C_2H_5OH -II	–196	3,1	0,61	0,80	0,65	41,5
19.	N_2/CH_3COCH_3 -II	–196	4,1	0,59	0,82	0,65	41,5
20.	N_2/CH_3OH -II	–196	5,0	0,57	0,89	0,65	41,5
21.	N_2/H_2O -II	–196	3,0	1,48	1,60	1,54	99
22 ^a	N_2	–196	$P_{N_2} = 96$ мм рт. ст. = 100%				
22 ^b	N_2/CO -II	–196	$P'_{N_2} = 57$ мм рт. ст.				59,4

Р. Е. Мардаleyшвили и С. Н. Хаджиев

1	2	3	4	5	6	7	8
Адсорбент MgO							
23.	N ₂	-196	0,7	1,47	1,49	1,48	
24.	Ar	-196	7,1	1,41	1,55	1,48	
25.	O ₂	-196	12,3	1,37	1,62	1,48	
26.	CH ₃ OH	20	2,3	1,44	1,52	1,48	
27.	CH ₃ OH-II	20	2,4	0,70	0,82	0,75	51
28.	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	3,7	0,66	0,95	0,75	51
29.	NH ₃	20	1,4	0,72	0,83	0,75	51
Адсорбент SiO ₂							
30.	N ₂	-196	4,6	1,73	2,05	1,78	
31.	Ar	-196	10,0	1,64	2,16	1,78	
32.	O ₂	-196	25,6	1,32	2,52	1,78	
33.	CH ₃ OH	20	6,1	1,06	1,35	1,20	67,5

и CH₃COCH₃ в зависимости от α могут быть представлены теми же прямыми, которые были получены для первичной адсорбции исследованных четырёх эфиров и NO. Поэтому, значение a_0 для количества вещества, заполняющего монослой при повторной адсорбции NH₃, CH₃OH и CH₃COCH₃ совпадает со значением количества каждого из эфиров и NO, заполняющих монослой при их первичной адсорбции.

Сопоставляя между собой полученные при первичной и вторичной адсорбции NH₃, CH₃OH и CH₃COCH₃ значения a_0 , a'_0 и разности $(a_0 - a'_0)$ (рис. 2, 3; табл. 1) можно заметить, что их отношение $a_0 : a'_0 : (a_0 - a'_0) = 1,56 : 0,64 : 0,92 = 5 : 2,06 : 2,95$ практически совпадает с отношением общего числа атомов в молекуле Al₂O₃ и чисел атомов алюминия и кислорода, т. е. 5 (Al₂O₃) : 2 (Al₂) : 3 (O₃).

3. В связи с приведёнными результатами представляют интерес данные, полученные, в двух сериях опытов по исследованию необратной адсорбции CO при -196°.

В одной из этих серий опытов было измерено количество CO, оставшейся на поверхности γ -Al₂O₃, после откачки при -196° (до достижения в системе давления 10⁻⁵ мм рт. ст.) десорбирующейся части газа, предварительно адсорбированного в количестве, достаточном для монослойного заполнения обоих типов центров адсорбции. Это количество CO необратимо адсорбированной при -196°; измеренное после её десорбции при 20° составило 0,69 ммоль на грамм γ -Al₂O₃. Поскольку, как уже было

Дифференциальное определение двух типов центров адсорбции

установлено [3], на поверхности одного грамма этого образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеется 1,56 ммоль центров адсорбции, то измеренное количество CO соответствует необратимой адсорбции на 41,5% от их общего числа, что с точностью измерений (1–3%) совпадает с долей атомов Al от числа атомов Al и O в окиси алюминия.

Вместе с тем можно отметить, что необратимая адсорбция CO происходит на Al -центрах, в отличие NH_3 , CH_3OH , CH_3COCH_3 , для которых этот процесс имеет место на O -центрах.

4. Для проверки заключения о том, что необратимая адсорбция обусловлена локализацией его молекул на одном из 2-х типов центров адсорбции, были сделаны следующие серии опытов.

В одной из них измерялась адсорбция N_2 при -196° на чистой поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и на том же образце, но покрытом необратимо адсорбированной CO . Данные этих измерений приведены на рис. 4 в коорди-

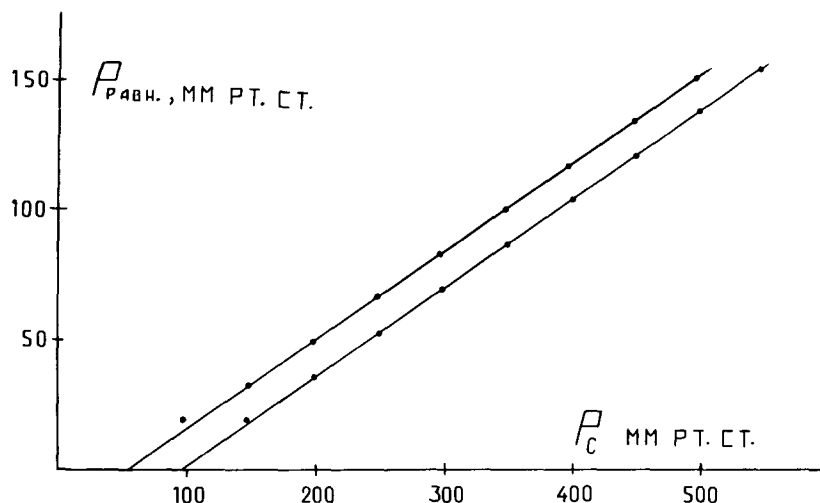


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота на чистой поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и заблокированной несратимо адсорбированной CO , в координатах: общее количество азота в системе-равновесное давление его над адсорбентом.

натах, принятых в работе. [3]. Экстраполяция линейных участков соответствующих кривых на этом рисунке отсекает на оси абсцисс отрезки, величины которых (P_{N_2} мм рт. ст. в объеме V т. н. манометрической части установки) позволяет определить значения a_A для адсорбции азота в каждом из этих случаев по формуле (3).

$$a_A = \frac{P_{\text{N}_2} \cdot V \cdot 273}{T}$$

A

Р. Е. Мардалейшвили и С. Н. Хаджиев

где T —температура “тёплой” части установки (обычно—коматная).

На рис. 2 видно, что истинное количество вещества заполняющего монослой a_0 в случае азота с достаточной точностью может быть определено по значениям адсорбции его, найденным как по способу точки А, так и по методу БЭТ, т. е. для адсорбции азота на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при -196° $a_0 \approx a_{\text{БЭТ}} \approx a_A$. Поэтому для характеристики изменения числа центров адсорбции чистой поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обусловленного блокировкой части их необратимо адсорбированной CO , вместо отношения истинных количеств азота, заполняющего монослой в каждом из этих случаев, можно пользоваться значениями a_A или согласно уравнения 1-величинами давления азота, определяемыми экстраполяцией соответствующих кривых на рис. 4.

Для образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с чистой поверхностью экстраполированное значение P_{N_2} составляет 96 мм рт. ст., тогда как в присутствии необратимо адсорбированной CO это значение P'_{N_2} уменьшается до 57 мм рт. ст.

При сопоставлении данных 3 и 4 серий опытов следует, что CO необратимо адсорбируется на 40% от общего количества центров адсорбции, оставляя при этом свободными 60% центров, на которых и происходит вторичная адсорбция азота.

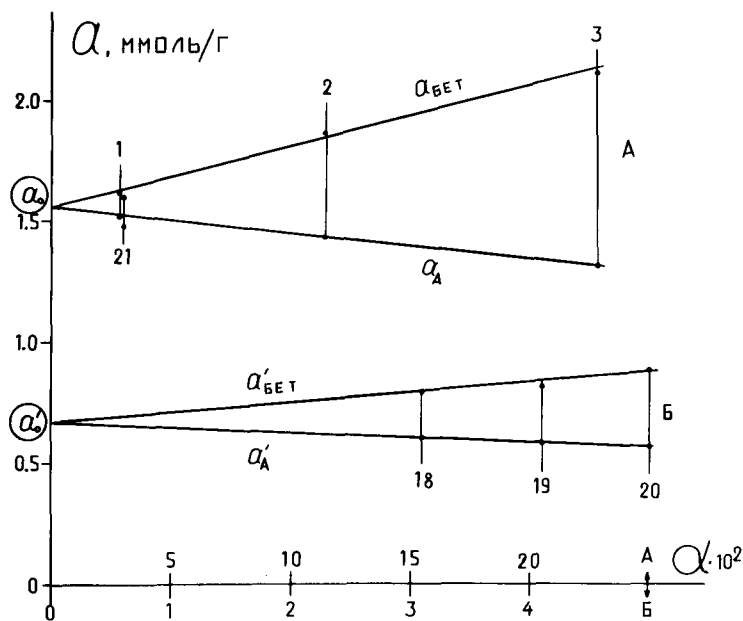


Рис. 5. Значение $a_{\text{БЭТ}}$ и a_A для адсорбции азота на чистой поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и на отравленной необратимо адсорбированными веществами.

Дифференциальное определение двух типов центров адсорбции

5. Измерения, аналогичные предыдущим, были проведены при определении адсорбции азота при -196° на поверхности чистого образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и на том же образце после блокировки части его поверхности необратимо адсорбированными CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 и H_2O . На рис. 5 (в табл. 1) представлены значения $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$, вычисленные по данным изотерм, от соответствующего значения α . На этом рисунке представлены также данные для адсорбции аргона и кислорода, которые позволяют определить точное значение количества центров адсорбции на чистой поверхности окиси алюминия a_0 , равное 1,56 ммоль на грамм $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. По значениям $a_{\text{БЭТ}}$ и $a_{\text{А}}$ для адсорбции азота на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, частично заблокированной необратимо адсорбированными CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или CH_3COCH_3 , находим, что количество его, заполняющего монослой в этом случае составляет 0,62 ммоль/гр., т.е. примерно 40% от монослойной адсорбции N_2 на чистой поверхности.

Таким образом, если первичная адсорбция исследованных в этой серии опытов веществ происходит на всех Al- и O-центрах адсорбции поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, то необратимая адсорбция их имеет место на 60% от общего количества этих центров, а вторичная адсорбция азота происходит на оставшихся свободными 40% центрах адсорбции*).

6. Представлялось интересным проверить, насколько установленные для адсорбции $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ закономерности имеют общий характер, т.е. выполняются ли они также и в случае других окисных адсорбентов. С этой целью были проведены опыты по изучению адсорбции различных веществ на MgO и SiO_2 .

Очевидно, что в случае справедливости сделанных нами заключений для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ также и для других окислов, два типа центров адсорбции должны быть обнаружены и на этих адсорбентах, причем соотношение их количеств $a_0 : a'_0 : (a_0 - a'_0)$ должно составить:

на MgO —2 (MgO) : 1 (Mg) : 1 (O)

на SiO_2 —3 (SiO₂) : 1 (Si) : 2 (O₂)

в отличие от $\gamma_2\text{-AlO}_3$, для которой это соотношение равно:

5 (Al₂O₃) : 2 (Al₂) : 3 (O₂)

На рис. 6–9 в табл. 1 приведены результаты измерений адсорбции

*) Заметим, что наличие на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ необратимо адсорбированной воды практически не изменяет адсорбционные свойства этого окисла по отношению к азоту. Это означает, что в этом случае азот адсорбируется, повидимому, не непосредственно на Al- и O-центрах, а при посредстве OH групп, количество которых то же, что и число “заблокированных” ими центров адсорбции.

Р. Е. Мардалейшвили и С. Н. Хаджиев

различных веществ на MgO и SiO_2 , аналогичных проведенным на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На основании этих данных можно заключить, что и в случае MgO и SiO_2 наблюдаются те же закономерности, что и для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, причем соотношения экспериментально найденных величин $a_0 : a'_0 : (a_0 - a'_0)$ равны:

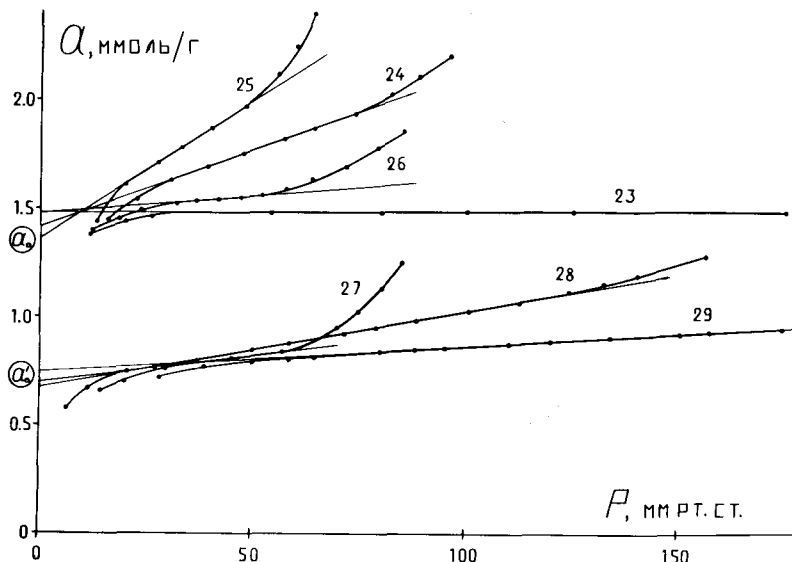


Рис. 6. Изотермы адсорбции различных веществ на MgO .

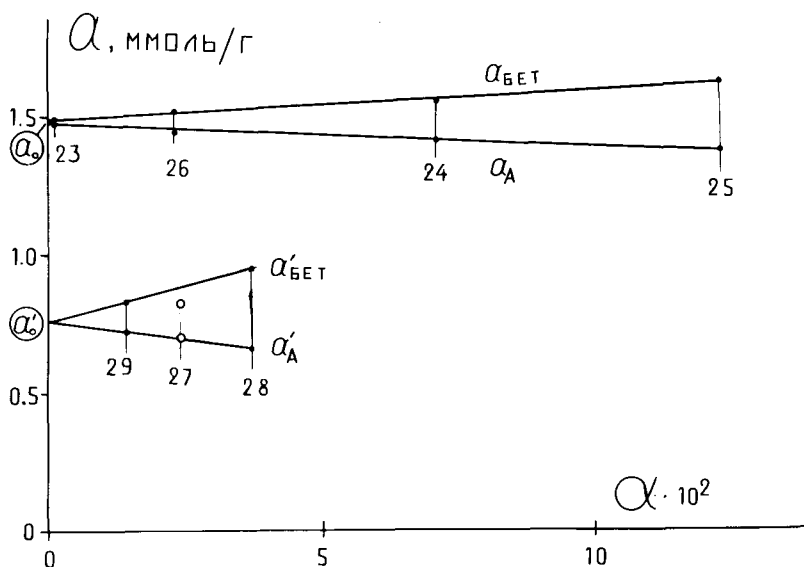
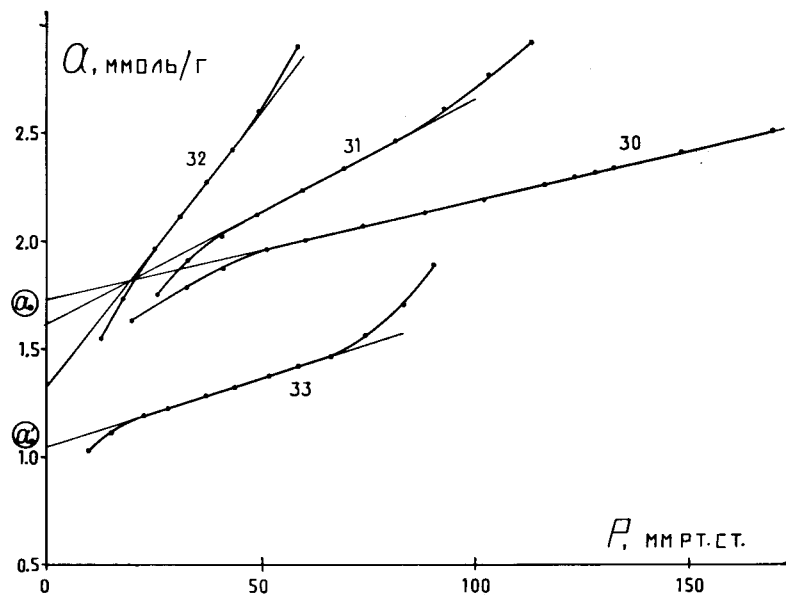
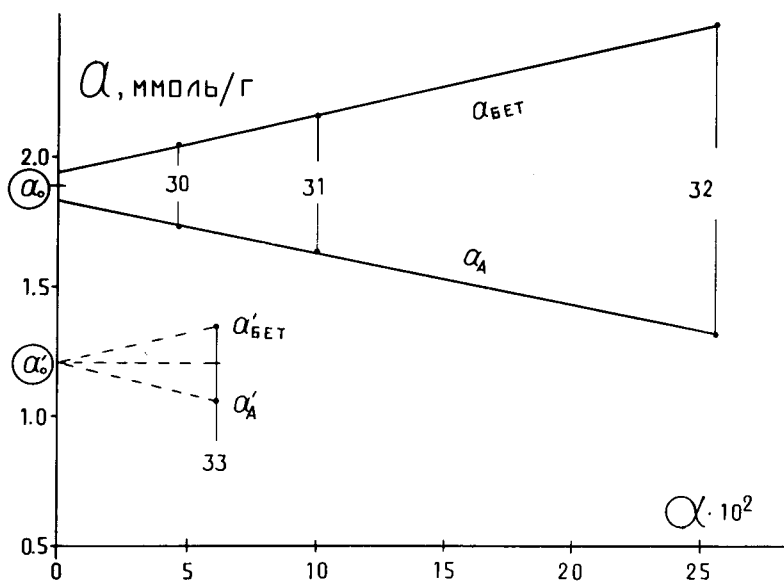


Рис. 7. Значения $a_{\text{БЭТ}}$ и a_A для адсорбции на MgO .

Дифференциальное определение двух типов центров адсорбции

Рис. 8. Изотермы адсорбции различных веществ на SiO_2 .Рис. 9. Значения α_{BET} и α_{A} для адсорбции на SiO_2
(значение α_0' определено как $1/2 (\alpha'_{\text{BET}} + \alpha_{\text{A}})$).

Р. Е. Мардалейшвили и С. Н. Хаджиев

для MgO—1,48 : 0,75 : 0,73 = 2 : 1,03 : 0,97

для SiO₂—1,78 : 1,20 : 0,58 = 3 : 2,02 : 0,98

в удовлетворительном согласии с ожидаемыми значениями этих соотношений. То данные, полученные в опытах с γ -Al₂O₃, MgO, SiO₂ подтверждают сделанные нами на основании результатов первой серии опытов заключения о реальности двух типов центров адсорбции на поверхности окисных адсорбентов, а также—о равенстве соотношений количества каждого типа этих центров и количеств атомов основного элемента и кислорода в соответствующих окислах.

В связи с результатами нашего исследования можно отметить также, что явления обратимой и необратимой адсорбции на окисных адсорбентах очевидно обуславливаются различием прочности связи молекул адсорбата (или продуктов их превращения) с каждым из двух типов центров адсорбции. Поэтому можно ожидать, что возможность существования необратимой адсорбции определяется не только свойствами адсорбента и адсорбата, но также и температурой. (К настоящему времени опубликованы [6] еще некоторые результаты наших последующих исследований).

Литература

- 1) Р. Е. Мардалейшвили и С. Н. Хаджиев, This Journal, 16, 545 (1968).
- 2) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT and E. TELLER, J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- 3) Р. Е. Мардалейшвили и К. А. Кригер, This Journal. 16, 537 (1968).
- 4) С. Брунауэр, "Адсорбция газов и паров" т. 1 ИЛ Москва 1948 г.
- 5) Б. Трепнел, "Хемосорбция" ИЛ Москва 1958 г.
- 6) Р. Е. Мардалейшвили и С. Н. Хаджиев, Вестник Моск. университета, сер химии № 3, 92, 1967, № 4, 15, 1967.