

УДК 661.862/868+547.262 : 541.183

Яан ВИЙРА

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ И РЕЖИМА ТЕРМООБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ ДЕСОРБЦИИ ЭТАНОЛА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДЕГИДРАТАЦИИ С ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

(Представил Ю. Канн)

В данной работе методом программированной термодесорбции определена энергия активации десорбции (E_d) этанола и его продуктов дегидратации с поверхности образцов оксидов алюминия, галлия и индия, подготовленных в разных режимах термообработки и адсорбции этилового спирта. На основе полученных данных сделан вывод об активности и селективности названных оксидов как катализаторов дегидратации. Дана также оценка применимости разных методов анализа термодесорбционных спектров.

Классический метод вычисления E_d базируется на определении сдвига максимума пика термодесорбционного спектра при варьировании скорости нагрева [1] (далее 1-й метод), что требует достаточно четко выраженных максимумов и широкого диапазона скоростей нагрева. Вычисленные E_d характеризуют поверхность только при степени покрытия, соответствующей максимуму пика.

В случае неоднородной поверхности и при энергетически непрерывном распределении центров адсорбции термодесорбционные кривые приобретают сложный вид. Такая ситуация описывается функцией распределения величин E_d по всему спектру. В таком случае можно использовать два метода анализа — метод Токоро—Учиджима—Йонеда [2] (далее 2-й метод) и метод Ричардса—Риза [3] (далее 3-й метод). Оба они основаны на кинетическом уравнении Поляни—Вигнера

$$W = -d\theta/dt = A\theta^n \exp(-E_d/RT), \quad (1)$$

где W — скорость десорбции, A — предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), θ — степень покрытия, n — кинетический порядок процесса, T — температура поверхности вещества. 2-й метод вычисления относится к т. н. методу одной кривой. Предполагается, что форма пика определяет профиль распределения $E_d = E_d(\theta)$ однозначно. Составляется система уравнений, каждому из которых соответствует своя точка на термодесорбционной кривой. Точки расположены друг от друга через постоянные интервалы времени. Решением системы линейных уравнений методом наименьших квадратов отыскиваются значения постоянных a_k в аппроксимирующем полиноме степени N :

$$E_d(\theta) = \sum_{k=0}^N a_k (1 - \theta)^k,$$

где $N = 2-13$. Недостаток данного метода заключается в том, что предэкспоненциальный множитель считается постоянным по всему спектру десорбции.

Преимуществом 3-го метода перед 2-м является учет т. н. компенсационного эффекта — синхронной вариации предэкспоненциального множителя и энергии активации десорбции с изменением степени покрытия [4-8]. При постоянном начальном покрытии варьируется скорость нагревания β , которой соответствует линейный рост температуры

$$T = T_0 + \beta t,$$

где T_0 и T — начальная температура и температура во время t . Если $\beta = \text{const}$, то

$$dT = \beta dt,$$

и уравнение (1) приобретает вид

$$-\frac{d\theta}{\theta^n} = \frac{A}{\beta} \exp(-E_d/RT) dT. \quad (2)$$

Предполагая, что десорбционный процесс подчиняется кинетике первого порядка, а реадсорбция и диффузия несущественны, уравнение (2) можно проинтегрировать:

$$\int_{\theta_0}^{\theta_t} -\frac{d\theta}{\theta} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_t} \exp(-E_d/RT) dT. \quad (3)$$

В аналитическом виде данный экспоненциальный интеграл решению не поддается. Поэтому в данной работе он аппроксимирован приближением Баларина [9]

$$\int_0^T \exp(-E_d/RT') dT' \approx \frac{RT^2/E_d}{\sqrt{1+4RT/E_d}} \exp(-E_d/RT), \quad (4)$$

дающим в интервале $0,03 < RT/E_d < 0,1$ относительную ошибку 0,2%. В наших условиях эксперимента $RT/E_d < 0,1$. Считая, что в интервале от $T_0 = 0$ К до экспериментальной начальной температуры десорбции $\theta_0 = 1$ и используя приближение (4), уравнение (3) можно проинтегрировать

$$\ln\left(\frac{1}{\theta}\right) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \frac{RT^2/E_d}{\sqrt{1+4RT/E_d}} \exp(-E_d/RT). \quad (5)$$

Логарифмируя и перегруппируя, получаем

$$\begin{aligned} & \ln \beta + \ln[\ln(1/\theta) \cdot 1/A] = \\ & = \ln(RT^2/E_d) - 1/2 \ln(1+4RT/E_d) - E_d/RT. \end{aligned} \quad (6)$$

Зависимость первых двух членов правой стороны этого уравнения от температуры гораздо меньше, чем третьего. Поэтому относим их к свободному члену, получим, что каждому данному значению θ отвечает линейная зависимость $\ln \beta_i = f(1/T_i)$, а следовательно, и значение E_d , определенное по наклону прямой. При таком упрощении относительная ошибка в значениях E_d не превышает 2%. Можно учесть и все члены уравнения (6), используя процедуру минимизации, как это сделано с помощью компьютера в [3].

В данной работе изучено влияние разных факторов на зависимость $E_d = E_d(\theta)$: содержания воды в этаноле, режима адсорбции и температуры термообработки образцов оксидов. Полученное распределение значений E_d отражает, в свою очередь, зависимость каталитической активности исследуемых оксидов в дегидратации этанола от варьируемых факторов.

Экспериментальная часть

Образцы оксидов алюминия, галлия и индия прокаливали в течение 24 ч при атмосферном давлении и температурах 300, 500 и 700 °С, охлаждали в эксикаторе над цеолитом, сразу заливали абсолютным этанолом (30 мл на 3 г оксида) и выдерживали сутки в герметично закрытых колбах, время от времени встряхивая. Спирт декантировали с осадка, и удаляли избыток алкоголя в эксикаторе над CaCl_2 . Из-за медленного достижения равновесия адсорбционно-десорбционных процессов образцы выдерживали в эксикаторе длительное время (от двух недель до нескольких месяцев). Аналогично проводили адсорбцию на воздушно-сухом $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ этанола с разным содержанием воды (6, 12 и 24% об.). При температуре кипения этанол адсорбировался в установке типа Сокслета при постоянном прохождении конденсированного спирта сквозь воздушно-сухой и прокаленный при 300 °С Al_2O_3 и воздушно-сухой $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в течение 24 ч.

Термодесорбционные спектры регистрировали на хроматографической установке в интервале температур от 5 °С ниже температуры кипения адсорбата до 450 °С при линейном подъеме температуры со скоростью 4, 6, 8 и 12 град/мин. Детектированию подвергали не отдельные продукты десорбции, а их выход в целом, так как целью работы было определение зависимости E_d от степени заполнения поверхности адсорбатом, а не от природы десорбирующего соединения. Поэтому далее используется выражение «десорбция спирта», если специально не характеризуются продукты десорбции. Анализ спектров проводили 2-м методом на персо-

Таблица 1

Зависимость E_d от содержания воды в этаноле, адсорбированном на воздушно-сухом $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре, кДж/моль (расчет 1-м методом)

H_2O , % об.	Максимум	
	I	II
0	130,4	*
6	83,6	208,6
12	98,6	148,0
24	52,3	113,3

* Не вышел до 450 °С.

Таблица 2

Зависимость E_d от температуры термообработки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и In_2O_3 , выдержанных в абсолютном спирте при комнатной температуре, кДж/моль (расчет 1-м методом)

T , °С	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$			In_2O_3		
	Максимум					
	I	II	III	I	II	III
20		130,4				
300	97,0	142,1	189,4	35,5	53,9	123,7
500	145,0		204,4		96,1	158,8
700	97,8		194,4		36,4	95,7

Примечание. Расположение значений E_d по вертикали соответствует пикам, находящимся в близком регионе температур. Пустые места означают отсутствие пика или расплывчатую форму максимума.

Рис. 1. Влияние содержания воды в этаноле и на поверхности Al_2O_3 и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на энергию активации десорбции этанола, адсорбированного при температуре кипения: 1 — $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, воздушно-сухой, 96%-ный этанол; 2 — Al_2O_3 , воздушно-сухой, 96%-ный этанол; 3 — Al_2O_3 , воздушно-сухой, абсолютный этанол; 4 — Al_2O_3 , прокаленный при 300°C , 96%-ный этанол.

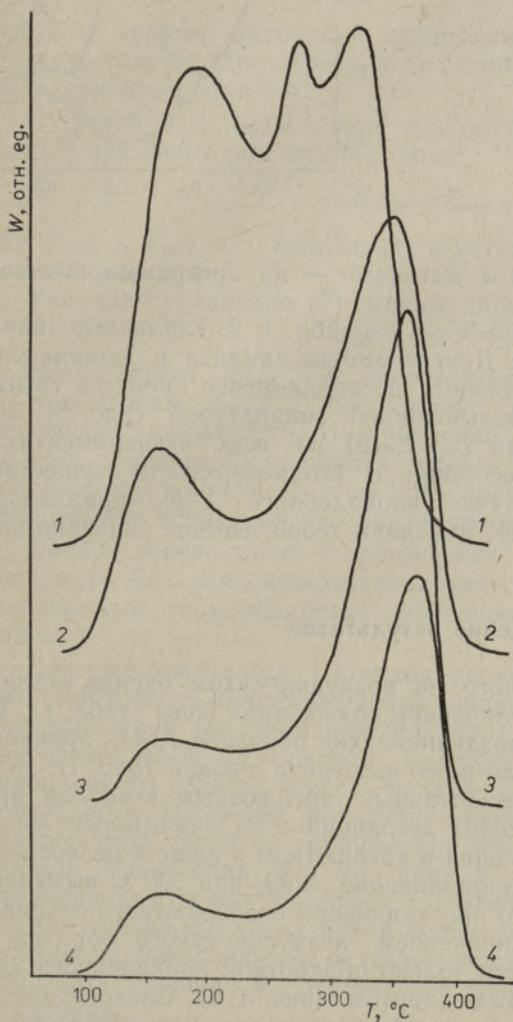
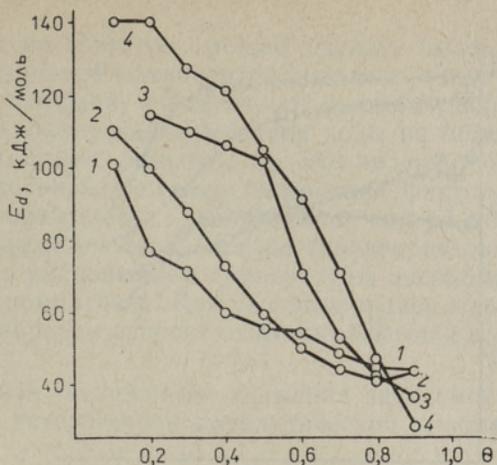


Рис. 2. Влияние температуры термообработки образцов Al_2O_3 на спектр термодесорбции абсолютного этанола: 20 (воздушно-сухой) (1), 300 (2), 500 (3) и 700°C (4). Средняя скорость нагрева — $0,155$ град/с.
Примечание. Неодинаковые интегральные выходы связаны с различным количеством образца оксида (здесь и на рис. 3).

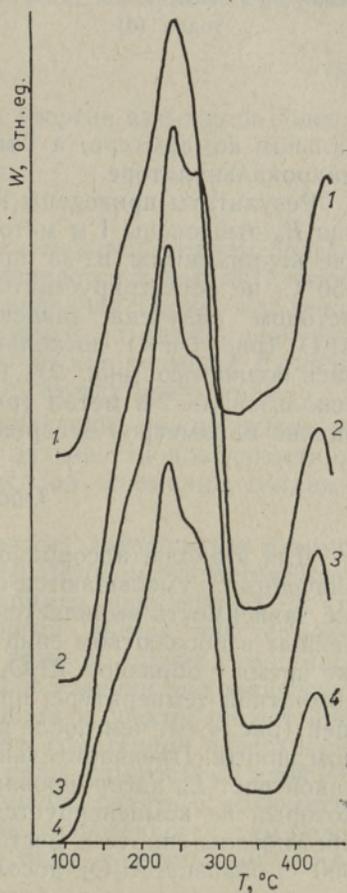


Рис. 3. Влияние температуры термообработки образцов $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ на спектр термодесорбции абсолютного этанола: 20 (воздушно-сухой) (1), 300 (2), 500 (3) и 700°C (4). Средняя скорость нагрева — $0,244$ град/с.

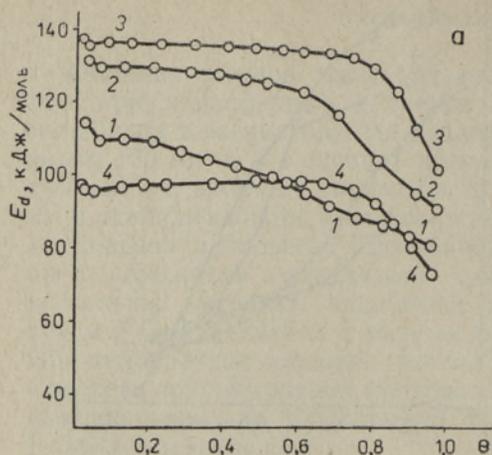
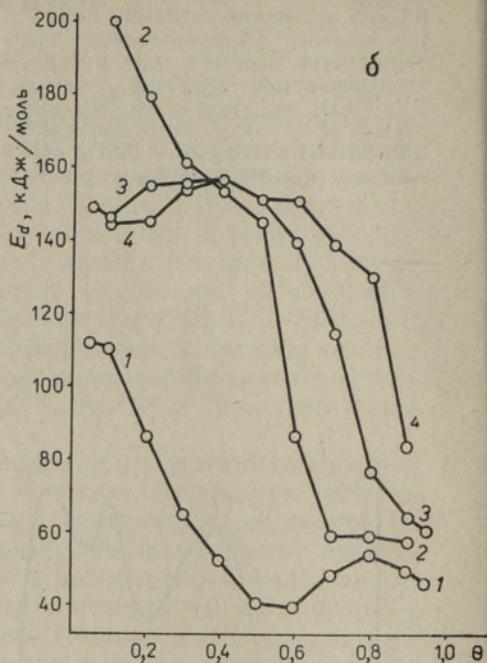


Рис. 4. Влияние термообработки образцов Al_2O_3 на энергию активации десорбции абсолютного этанола: 20 (воздушно-сухой) (1), 300 (2), 500 (3) и 700 °C (4). Значения E_d вычислены 2-м (а) и 3-м методом (б).



нальном компьютере, а 1-м и 3-м методами — на программированном микрокалькуляторе.

Результаты приведены на рис. 1—4 и в табл. 1, 2. Табличные значения E_d вычислены 1-м методом. Другие методы анализа в данном случае неприменимы из-за продолжения десорбционного процесса свыше 450 °C, не регистрируемого использованной аппаратурой (рис. 3). 3-м методом получена зависимость $E_d = E_d(\theta)$ во всех экспериментах с Al_2O_3 (рис. 1 и 4), поскольку десорбция с его поверхности осуществилась полностью (рис. 2). В случае прокаленного Al_2O_3 параллельно использовали 2-й метод (рис. 4), имеющий теоретическое значение при оценке параметров десорбции.

Обсуждение результатов

Для этанола, адсорбированного на воздушно-сухом оксиде галлия, значения E_d уменьшаются с увеличением содержания воды (табл. 1). Та же зависимость выявляется у воздушно-сухих образцов Al_2O_3 , прокипяченных в абсолютном спирте или в его азеотропе с водой (рис. 1). В то же время с образцов Al_2O_3 , обработанных абсолютным этанолом при комнатной температуре, происходит десорбция с E_d , значительно меньшей (рис. 4, б), чем после кипячения в абсолютном и даже в неабсолютном спирте. Предварительное прокаливание Al_2O_3 при 300 °C вызывает такой рост E_d адсорбированного при кипячении неабсолютного этанола, который не компенсируется кипячением воздушно-сухого образца в абсолютном спирте и достигается только обработкой прокаленного при 300 °C образца Al_2O_3 абсолютным спиртом (рис. 4, б). Следовательно, снижение содержания воды на адсорбенте вносит бóльший вклад в повышение E_d , чем в адсорбате. Тем самым подтверждается преимущественная адсорбция этанола, по сравнению с водой, на образцах Al_2O_3 . После кипячения воздушно-сухого $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ в неабсолютном этаноле происходит десорбция с примерно такой же E_d , как и при аналогичной обработке Al_2O_3 (рис. 1).

На основе вышеприведенных результатов можно сделать вывод о конкурирующей способности адсорбции компонентов системы этанол—вода при различных условиях адсорбции и различных режимах обработки образцов. Преобладание блокирующего действия воды на общие центры адсорбции с этанолом вызывает снижение E_d . Это явление проиллюстрировано в данной работе варьированием нескольких факторов — снижение значений E_d сопровождается увеличением содержания воды в растворе с этанолом, а также в самом образце (предварительно прокаленном и воздушно-сухом); уменьшением температуры адсорбции (температура кипения этанола и комнатная). Как уже выяснилось, параметры десорбции существенным образом зависят от взаимодействия всех названных факторов.

При интерпретации результатов заслуживает внимания зависимость между E_d и энергией активации гетерогенной каталитической реакции. Как известно [10],

$$E_d = E_a + Q, \quad (7)$$

где E_a — энергия активации адсорбции, Q — теплота адсорбции, если не учитывать барьера перехода от активированного состояния в газовую фазу при десорбции [11].

С другой стороны, в случае мономолекулярной поверхностной реакции [12] при некотором приближении

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} - Q, \quad (8)$$

где $E_{\text{каж}}$ и $E_{\text{ист}}$ — кажущаяся и истинная энергии активации поверхностной реакции.

Учитывая уравнение (7), можем записать

$$E_{\text{каж}} = E_{\text{ист}} + E_a - E_d.$$

Если считать $E_{\text{ист}}$ и E_a постоянными, оказывается, что чем больше E_d , тем меньше $E_{\text{каж}}$. Следовательно, увеличивается и каталитическая активность поверхности. Из уравнения (7) вытекает также, что минимальное значение E_d равняется теплоте адсорбции (в случае неактивированной адсорбции). Другим критерием при оценке значений E_d является теплота испарения адсорбата, которую E_d всегда превышает.

Следуя логике таких теоретических рассуждений, можно судить по значениям E_d о зависимости каталитической активности поверхности от температуры термообработки образцов оксидов алюминия, галлия и индия.

Как уже отмечалось, 1-й метод не учитывает латеральных взаимодействий и носит иллюстративный характер [5]. Методом статистического моделирования (методом Монте-Карло), например, доказано [13–15], что при латеральном притяжении адсорбированных частиц пик термодесорбционного спектра может удвоиться даже в случае гомогенной поверхности. Наоборот, при регулярном расположении энергетических центров двух типов на гетерогенной поверхности в спектре может проявиться только один пик. Два пика в случае гомогенной поверхности зафиксировано и при диффузии адсорбата в приповерхностный слой [16]. Следовательно, по числу пиков нельзя однозначно судить о количестве центров на поверхности, о ее гомогенности или гетерогенности, тем более присвоить значение E_d , отвечающее данному пику, конкретному центру адсорбции.

Тем не менее, как видно из табл. 2, вычисленные 1-м методом значения E_d отражают влияние исследуемого фактора на активность оксидов как катализаторов дегидратации этанола. Самыми активными являются оксиды галлия и индия, прокаленные до 500 °С. Находит подтверждение ранее установленная зависимость содержания воды и состояния гидрат-

ного покрытия поверхности исследованных оксидов от термообработки: при температуре 500 °С большинство льюисовских центров освобождается от блокирующих молекул воды еще до активного дегидроксилирования [17].

Наши результаты несколько расходятся с полученными в [18], где отмечалось, что активность оксидов галлия и индия в процессе дегидратации изопропанола растет по мере повышения температуры прокалики образцов (300, 500 и 800 °С), а энергия активации процесса соответственно снижается.

Более дифференцирован анализ распределения E_d в зависимости от степени покрытия поверхности оксида алюминия, вычисленного 2-м и 3-м методами. Поскольку по 2-му методу предэкспоненциальный множитель (A) считается постоянным, имеется возможность оценить влияние изменения A на распределение E_d по всему спектру десорбции (рис. 4, а, б). Полученные 2-м методом результаты характеризуют поверхность как более гомогенную, следовательно, значения A , как и E_d , коррелируются со степенью покрытия в случае гетерогенной поверхности, что известно как «компенсационный эффект». Физический смысл зависимости $A = A(\theta)$ не вполне ясен [19], но связан с латеральным взаимодействием адсорбированных молекул [4–8], отталкивание которых вызывает и снижение E_d при увеличении степени покрытия [20]. Энергия отталкивания обычно не превышает 2 ккал/моль [21] и вносит свой вклад в общую зависимость $E_d(\theta)$, однако, в данном случае существенно уступает изменению E_d , связанному с гетерогенностью поверхности и тем самым подтверждающему ее наличие.

Сведений о распределении E_d при десорбции этанола с поверхности Al_2O_3 в литературе нами не найдено. Есть лишь данные, что процесс имеет кинетически первый порядок, а также определенные 1-м методом значения E_d [22]. Больше внимания уделено влиянию термообработки Al_2O_3 [23] и предварительной адсорбции воды [24] на выход продуктов дегидратации этанола при термодесорбции. Сделан вывод об образовании эфира на сильно координационно-ненасыщенном атоме алюминия и на соседнем атоме кислорода, составляющих общий центр при адсорбции 60% спирта и воды [23, 24]. В то же время этен оказывается единственным продуктом разложения этоксилов, образующихся на поверхности в результате замещения ОН-групп [25].

Наши данные подтверждают выводы [23–25]. Повышение температуры термообработки (рис. 4, б) сопровождается ростом активности Al_2O_3 в дегидратации этанола до определенной степени покрытия (примерно до 0,4) и соответствующей температуры десорбции (300 °С). Дальнейшему повышению температуры десорбции соответствует обратная зависимость активности от термообработки. В объяснении данного явления и находят подтверждение литературные факты.

С повышением температуры термообработки увеличивается количество хемосорбированного этанола за счет освобождения активных центров от блокирующих молекул воды. Этот процесс ведет к хемосорбции на активных льюисовских центрах 60% от всего количества спирта, адсорбированного на образце Al_2O_3 , прокаленном при 500 °С, из-за отсутствия ингибирующего действия воды [17]. Следовательно, отношение числа центров Льюиса и гидроксильных групп составляет 60 и 40% соответственно, или 1,5. Этот результат согласуется с выводом [26]. При 500 °С интенсифицируется дегидроксилирование поверхности, вызывающее увеличение числа центров Льюиса. Этим объясняется повышение активности Al_2O_3 в каталитической дегидратации этанола при увеличении температуры термообработки — во всем исследованном интервале (20–700 °С) растет выход эфира за счет дегидратации этанола, адсорбированного на свободных от воды льюисовских центрах, число которых увеличивается [23].

Более того, поддается интерпретации и другой факт — уменьшение активности при повышении температуры термообработки и степени покрытия ниже 0,4 выражается в снижении выхода этена за счет дегидратации этанола, этоксилирующего поверхностные гидроксильные группы [25]. При 300 °С последние освобождаются от молекул воды, связанных водородной связью, но еще не удаляются. С повышением температуры дегидроксилирование становится значительным. Этим объясняется наличие максимума выхода этена и падение выхода после предварительного прокаливании свыше 500 °С [23]. Наличие точки пересечения на рис. 4, б подтверждает, что образование этена происходит в результате дегидратации этанола, составляющего 40% от монослоя при отсутствии деформации гидроксильного покрытия. Этот факт еще раз доказывает достоверность приведенного отношения количества центров Льюиса и гидроксильных групп.

К сожалению, из-за ограниченного выбора методов анализа термодесорбционных кривых в случае β -Ga₂O₃ и In₂O₃ так и не удалось определить селективность этих оксидов в катализе дегидратации этанола.

Выводы

1. Метод Ричардса—Риза для вычисления распределения $E_d = E_d(\theta)$ достаточно адекватно характеризует десорбцию этанола с поверхности оксида алюминия.

2. Блокирующее действие воды на общие центры адсорбции с этанолом вызывает снижение E_d .

3. На основе теоретически предсказанной связи между энергиями активации дегидратации и десорбции можно описать зависимость каталитической активности поверхности от варьируемых факторов.

4. Каталитически самыми активными в дегидратации этанола являются оксиды галлия и индия, прокаленные при температуре 500 °С.

5. Изменение предэкспоненциального множителя и E_d в зависимости от степени покрытия связано в данном случае не столько с латеральным взаимодействием молекул адсорбата, сколько с гетерогенностью поверхности Al₂O₃.

6. Отношение числа кислотных центров Льюиса и гидроксильных групп при отсутствии деформации гидроксильного покрытия оксида алюминия равно 1,5.

7. Повышение температуры термообработки Al₂O₃ ведет к преимущественному образованию эфира, понижение — к образованию этена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amenomiya, Y., Cvetanovic, R. J. Application of flash-desorption method to catalyst studies. I. Ethylene-alumina system // J. Phys. Chem., 1963, **67**, 144—147.
2. Tokoro, Y., Uchijima, T., Yoneda, Y. Analysis of thermal desorption curve for heterogeneous surfaces. II. Nonlinear variations of activation energy of desorption // J. Catal., 1979, **56**, 110—118.
3. Richards, R. E., Rees, L. V. C. Temperature programmed desorption of sorbates from zeolites. I. Constant coverage, variable heating rate method // Zeolites, 1986, **6**, 17—25.
4. Niemantsverdriet, J. W., Markert, K., Wandelt, K. The compensation effect and the manifestation of lateral interactions in thermal desorption spectroscopy // Appl. Surf. Sci., 1988, **31**, 211—219.
5. Niemantsverdriet, J. W., Wandelt, K. The compensation effect in TD of adsorbate systems with lateral interactions // J. Vac. Sci. Technol., 1988, **A6**, 757—761.
6. Zhdanov, V. P., Pavlicek, J., Knor, Z. Pre-exponential factors for elementary surface processes // Catal. Rev.-Sci. Eng., 1988, **30**, 501—517.

7. Zhdanov, V. P. The coverage dependence of the sticking coefficient and the desorption pre-exponential factor // Surf. Sci., 1989, 209, 523—535.
8. Zhdanov, V. P. Effect of adsorbate-induced surface reconstruction on the apparent Arrhenius parameters for desorption // J. Phys. Chem., 1989, 93, 5582—5584.
9. Balarin, M. Improved approximations of the exponential integral in tempering kinetics // J. Therm. Anal., 1977, 12, 169—177.
10. Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. М., 1986, 115.
11. Yates, J. T. jr. The thermal desorption of adsorbed species // Solid State Phys. Surf., 1985, 22, 425—464.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979, 534.
13. Sales, J. L., Zgrablich, G. Thermal desorption of interacting molecules from heterogeneous surfaces; application to CO desorption from MgO // Surf. Sci., 1987, 187, 1—20.
14. Lombardo, S. J., Bell, A. T. A Monte Carlo model for the simulation of TPD spectra // Surf. Sci., 1988, 206, 101—123.
15. Луцевич Л. В. Исследование методом Монте-Карло некоторых физико-химических процессов на поверхности твердого тела // Математические проблемы химической кинетики. Новосибирск, 1989, 288—319.
16. Leary, K. J., Michaels, J. N., Stacy, A. M. Temperature-programmed desorption: multisite and subsurface diffusion models // AIChEJ, 1988, 34, 263—217.
17. Вуйра Я. Влияние термообработки на состояние гидратного покрова окислов алюминия, галлия и индия // Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 1, 69—71.
18. Шилыева Л. П. Кислотные, каталитические и адсорбционные свойства окислов иттрия, галлия и индия // Реакционная способность веществ. Томск, 1977, 3—7.
19. Seebauer, E. G., Kong, A. C. F., Schmidt, L. D. The coverage dependence of the pre-exponential factor for desorption // Surf. Sci., 1988, 193, 417—436.
20. Жданов В. П., Мордвинцев Ю. Н. Влияние взаимодействий между адсорбированными молекулами на термодесорбционный спектр // Поверхность. Физ., хим., мех., 1986, № 9, 45—48.
21. Жданов В. П. О зависимости от покрытия средней энергии молекул, десорбирующихся с поверхности // Поверхность. Физ., хим., мех., 1987, № 2, 14—18.
22. Moon, S. K., Kim, H. J., Shim, J. B. Thermal desorption study of adsorbates from γ -alumina // Hwahak Konghak, 1984, 22, 73—81.
23. Гармашев Ю. М., Владыко Л. И., Трохимец А. И. Влияние вакуумно-термической обработки α - Al_2O_3 на превращение хемосорбированного этанола // Кинетика и катализ, 1984, 25, № 3, 677—683.
24. Трохимец А. И., Владыко Л. И., Маркевич С. В. Влияние воды на состав продуктов, полученных при десорбции этанола, хемосорбированного на Al_2O_3 // Докл. АН БССР, 1971, 15, 1000—1003.
25. Moravec, V., Kraus, M. Transient behaviour of the system ethanol-diethyl ether—water—alumina // J. Catal., 1984, 87, 452—460.
26. McFarlane, R. A., Morrow, B. A. An infrared study of trimethylgallium adsorbed on alumina and the Lewis/hydroxyl site ratio // J. Phys. Chem., 1988, 92, 5800—5803.

Институт термодинамики и электрофизики
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
2/1 1990

Jaana VIIRA

VEESISALDUSE JA TERMILISE TÖÖTLEMISE MÕJU ETANOOLI JA SELLE DEHÜDRATATSIOONIPRODUKTIDE ALUMIINIUM-, GALLIUM- JA INDIUMOKSIIDI PINNALT DESORBEERUMISE KINEETIKALE

Programmeeritud termodesorptsiooni meetodil on määratud etanooli desorptsiooni aktivatsioonenergia (E_d) sõltuvus alumiinium-, gallium- ja indiumoksiidi eelneva kuumutamise temperatuurist, adsorptsiooni tingimustest ja etanooli veesisaldusest. Vee blokeeriv toime etanooliga ühiste adsorptsioonitsentritele avaldub E_d vähenemises. Dehüdratatsiooni aktivatsioonenergia ja E_d vahelise sõltuvuse põhjal on tehtud järeldus uuritava faktorite mõju kohta oksiidide pinna katalüütilisele aktiivsusele. Aktiivseimaks osutusid 500 °C juures kuumutatud gallium- ja indiumoksiid. Alumiiniumoksiidi korral on täheldatav selektiivne katalüütiline aktiivsus: eelneva kuumutamise temperatuuri tõus viib eetri eelistatud moodustumisele eteeniga võrreldes. Lewisi tsentrite ja OH-rühmade arvu suhtes Al_2O_3 pinnal hüdroksüülkatte deformatsiooni puudumisel on 1,5. Eksponendieelse kordaja ja E_d kahanemine pinna kattumistasme kasvul ei ole uuritaval juhul põhjendatav mitte ainult lateraalse tõukumise suurenemisega, vaid ka Al_2O_3 pinna heterogeensusega, mille olemasolu on ühtlasi tõestatud.

**DER EINFLUSS DES WASSERGEHALTS UND DER THERMISCHEN
BEARBEITUNG AUF DIE KINETIK DES DESORBIERENS DES ÄTHANOLS
UND SEINER DEHYDRATATIONSPRODUKTE VON DER OBERFLÄCHE
DES ALUMINIUM-, GALLIUM- UND INDIUMOXIDES**

Es wurde mit der Methode der programmierten Thermodesorption die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Desorption (E_d) des Äthanol von der Temperatur des Vorerhitzens des Aluminium-, Gallium- und Indiumoxides, von den Adsorptionsbedingungen und von dem Gehalt des Wassers im Äthanol festgestellt. Blockierende Wirkung des Wassers auf die mit dem Äthanol gemeinsamen Adsorptionszentren erweist sich in der Abnahme der E_d -Werte. Auf Grund der Abhängigkeit zwischen der Aktivierungsenergie der Dehydratation und E_d wurde der Einfluß der erforschten Faktoren auf die katalytische Aktivität der Oxidoberfläche schlüssig. Die größte Aktivität besaßen das Gallium- und Indiumoxid, erhitzt bei 500 °C. Das Aluminiumoxid hat eine selektive katalytische Aktivität: Die Zunahme der Temperatur des Vorerhitzens führt auf die bevorzugende Bildung des Äthers vor dem Äthen. Die Relation zwischen den Lewis-Zentren und OH-Gruppen auf der Oberfläche des Aluminiumoxides beim Fehlen der Deformation der Hydroxylschicht ist 1,5. Die Abnahme der Arrhenius-Parameter — des Frequenz-Faktors und E_d mit dem Wachstum des Bedeckungsgrades begründet sich in diesem Fall nicht nur mit dem Dominieren der lateralen Abstoßung, sondern weist auch auf die Heterogenität der Oberfläche des Aluminiumoxides hin.