
LÜHITEATEID * КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ SHORT COMMUNICATIONS

Изв. АН Эстонии. Хим., 1990, 39, № 4, 258—261

УДК 661.862/.868+547.262 : 541.183

Яан ВИЙРА

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ СПИРТОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА С ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ

Jaап VIIRA. ALIFAATSETE ALKOHOLIDE TERMODESORPTSIOON ALUMIINIUM-, GALLIUM- JA INDIUMOKSIIDI PINNALT

Jaап VIIRA. THERMAL DESORPTION OF ALIPHATIC ALCOHOLS FROM SURFACE OF ALUMINIUM, GALLIUM AND INDIUM OXIDE

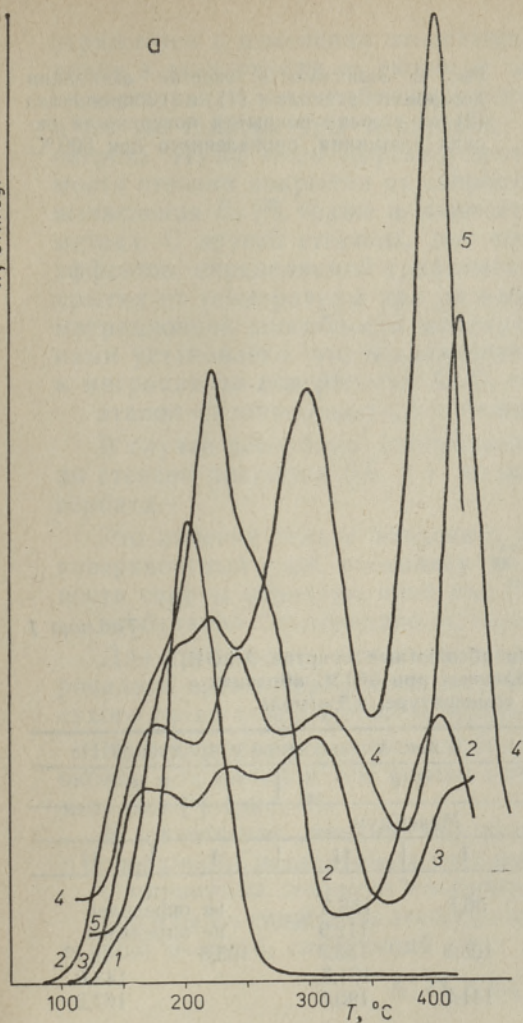
(Представил Ю. Канн)

В данном сообщении приводятся результаты исследования влияния характера адсорбата — нормальных и изоспиртов, а также адсорбента — оксидов алюминия, галлия и индия на форму спектра программированной термодесорбции и на энергию активации данного процесса (рис. 1, 2; табл. 1, 2). Оксиды предварительно прокаливали при 500 °С в течение 24 ч. После такой термообработки поверхность оксидов почти полностью освобождается от хемосорбированных молекул воды, но деформация гидроксильного покрытия остается минимальной. Прокаленные образцы выдерживали в абсолютных спиртах — этаноле, изопропаноле, *n*-пропаноле, изобутаноле и *n*-бутаноле в течение суток при комнатной температуре. Все данные, касающиеся десорбции этанола с поверхности исследуемых оксидов, взяты из [1]. Там же подробно описаны экспериментальные условия и методы определения энергии активации десорбции (E_d).

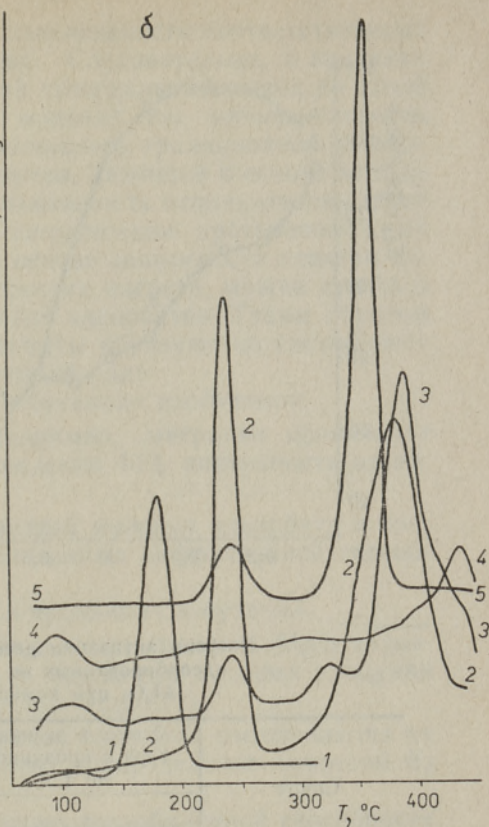
Трудности с выбором метода анализа термодесорбционных спектров обусловлены рядом причин. Так, термодесорбция в случае оксидов галлия и индия не происходит полностью до конечной экспериментальной температуры (450 °С), за исключением десорбции изопропанола с поверхности оксида галлия (рис. 1, а, б). Поэтому для определения E_d можно использовать только классический метод, предложенный в [2]. Именно данный метод пригоден и в случае десорбции *n*-пропанола, *n*-бутанола и изобутанола, адсорбированных на поверхности образцов Al_2O_3 , несмотря на полный выход продуктов десорбции (рис. 1, в). Для определения энергии активации десорбции изопропанола и этанола с поверхности Al_2O_3 применим метод, предложенный в [3], позволяющий получить распределение величин E_d по всему спектру (рис. 2). Значение E_d , соответствующее второму пику спектра десорбции изопропанола с поверхности Al_2O_3 и вычисленное методом [2] (табл. 1), хорошо согласуется с единственно имеющейся в литературе величиной — 129,6 кДж/моль [4].

Причиной ряда аномально больших значений E_d (табл. 1, 2) является миграция адсорбированных молекул спирта, переходящих от метастабильного к более стабильному состоянию на поверхности оксида [5, 6], что также ограничивает применение метода [3]. Количество распределяющихся молекул по различным состояниям зависит от скорости нагрева. Чем меньше последняя, тем больше миграция молекул. Это вызывает существенное перераспределение адсорбированных молекул от неравновесных состояний к равновесным [7]. На спектрах термодесорбции это явление

W, отн. ед.



W, отн. ед.



W, отн. ед.

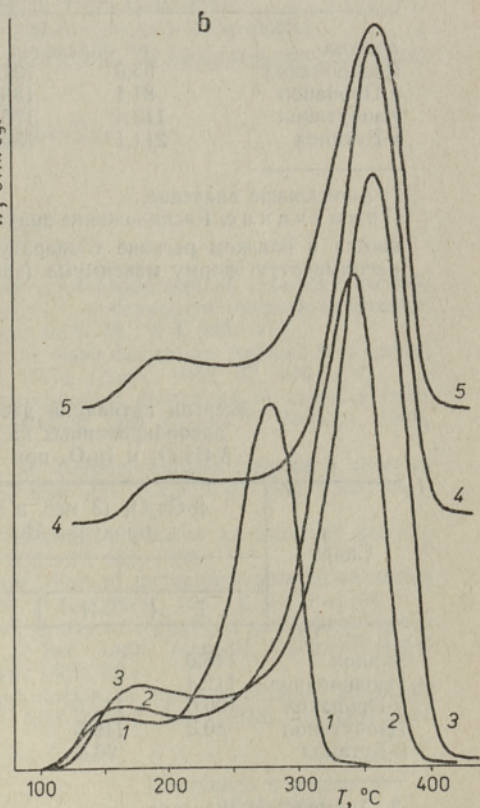


Рис. 1. Спектры термодесорбции абсолютных спиртов, адсорбированных на прокаленных при 500°C образцах оксидов галлия (а), индия (б) и алюминия (в) при комнатной температуре: 1 — изопропанол, 2 — этанол, 3 — *n*-пропанол, 4 — изобутанол, 5 — *n*-бутанол. Средняя скорость нагрева $0,158$ (а), $0,154$ (б) и $0,152$ град/с (в).

Примечание. Неодинаковые интегральные выходы связаны с различным количеством образца и изменением чувствительности измерения.

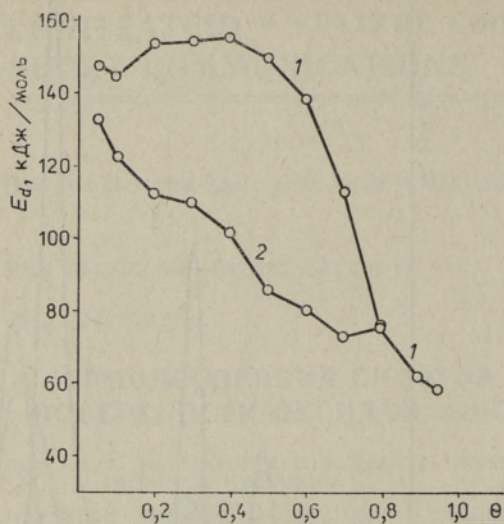


Рис. 2. Зависимость энергии активации десорбции этанола (1) и изопропанола (2) от степени покрытия поверхности оксида алюминия, прокаленного при 500 °С.

Таблица 1

Энергия активации десорбции абсолютных спиртов AlkOH, адсорбированных на прокаленных при 500 °С образцах Al₂O₃ при комнатной температуре, кДж/моль

Спирт	3 мес. в эксикаторе с продувкой He 1 ч		6 мес. в эксикаторе с продувкой He			
			1 ч		3 ч	
	Максимум					
	I	II	I	II	I	II
Этанол	не определен		56,8	156,3	не определен	
Изопропанол	35,9	131,7		112,9	не определен	
n-Пропанол	81,1	136,3	105,8	156,3	105,8	146,7
Изобутанол	112,4	176,4		161,3		143,0
n-Бутанол	211,1*	138,4	141,7	190,6		167,2

* Аномальное значение.

Примечание. Расположение значений E_d по вертикали соответствует пикам, находящимся в близком регионе температур. Пустые места означают отсутствие пика или расплывчатую форму максимума (здесь и в табл. 2).

Таблица 2

Энергия активации десорбции абсолютных спиртов AlkOH, адсорбированных на прокаленных при 500 °С образцах β-Ga₂O₃ и In₂O₃ при комнатной температуре, кДж/моль

Спирт	β-Ga ₂ O ₃ (3 мес. в эксикаторе, продувка He — 1 ч)				In ₂ O ₃ (4,5 мес. в эксикаторе, продувка He — 1 ч)		
	Максимум						
	I	II	III	IV	I	II	III
Этанол	145,0			204,4		96,1	158,8
Изопропанол	112,4				75,7		
n-Пропанол	106,6	117,5	144,6		135,9*	91,1	134,6
Изобутанол	80,3	119,5	130,4	194,4			
n-Бутанол		93,6	134,6	188,9	205,7*	176,8	

* Аномальное значение.

отражается в изменении относительной интенсивности соответствующих пиков в зависимости от скорости нагрева. Следовательно, в пределах существования метастабильных состояний интегральный выход до одной и той же температуры десорбции тем меньше, чем меньше скорость нагрева. Из-за этого эффекта, противоположного традиционной зависимости степени покрытия от скорости нагрева, лежащей в основе метода вычисления E_d [3], также исключается возможность использования этого метода. С другой стороны, по точке компенсации противоположных эффектов, определяемой графически на основе зависимости степени покрытия от температуры при разных скоростях нагрева, можно судить о миграционной способности молекул разных адсорбатов. Таким образом нами установлено, что исследованные спирты образуют по способности к миграции на поверхности Al_2O_3 следующий ряд:

этанол < изопропанол < *n*-пропанол < *n*-бутанол < изобутанол.

В случае десорбции изобутанола, например, миграция происходит до степени покрытия 0,6, т. е. до освобождения 40% поверхности от адсорбата.

Это явление нельзя объяснить диффузией молекул адсорбата в приповерхностный слой, поскольку по увеличению диффузионной способности спирты образуют иной ряд [8]:

изобутанол < изопропанол < этанол < *n*-пропанол < *n*-бутанол.

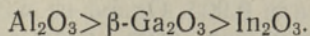
Для стабилизации состояния адсорбата на поверхности Al_2O_3 варьировались время пребывания над $CaCl_2$ в эксикаторе и время продувки сухого гелия перед началом термодесорбции (табл. 1).

Кроме этанола, удалось стабилизировать состояние изопропанола на оксиде алюминия и тем самым определить распределение значений E_d методом [3] (рис. 2).

В заключение отметим, что по снижению десорбционной способности с поверхности исследуемых оксидов спирты образуют ряд:

изопропанол > этанол > *n*-пропанол > изобутанол > *n*-бутанол.

Оксиды по снижению десорбционной способности спиртов составляют, в свою очередь, следующий ряд:



ЛИТЕРАТУРА

1. Вийра Я. Влияние содержания воды и режима термообработки на кинетику десорбции этанола и продуктов его дегидратации с поверхности оксидов алюминия, галлия и индия // Изв. АН Эстонии. Хим., 1990, 39, № 4, 248—257.
2. Atenomiya, Y., Cvetanovic, R. J. Application of flash-desorption method to catalyst studies. 1. Ethylene-alumina system // J. Phys. Chem., 1963, 67, 144—147.
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. Якерсон В. И., Лафер Л. И., Рубинштейн А. М. Термодесорбция спиртов и простых эфиров с поверхности окиси алюминия // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, № 1, 200—201.
5. Товбин Ю. К. Влияние локального перераспределения адатомов на кинетику адсорбции и десорбции // Кинетика и катализ, 1986, 27, 655—662.
6. Polta, J. A., Schmitz, P. J., Thiel, P. A. Identification of metastable adsorption states in thermal desorption spectroscopy (TDS) // Langmuir, 1987, 3, 1178—1180.
7. Логинов М. В., Мицнев М. А., Савельев О. Г. Влияние структуры адсорбированных слоев на термодесорбционные спектры // Тез. докл. всесоюз. конф. «Поверхность-89», 4—6 июля 1989. Черноголовка, 1989, 62.
8. Lin, Y. S., Ma, Y. H. Liquid diffusion and adsorption of aqueous ethanol, propanols and butanols in silicalite by HPLC // ACS Symp. Ser., 1988, 368 (Perspect. Mol. Sieve Sci.), 452—466.