

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ РЕАКТОРОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

М. Т. ЧАЛТЫКЯН, Р. К. АЛИЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1980

С помощью методов калориметрии, ИКС и масс-спектрометрии, а также рентгенофазового анализа исследован гидратный покров поверхности пирекса, кварца, «молибденового» стекла и аэросила с нанесением КСl и без него. Показано, что нанесение КСl на поверхность стекол влияет на поведение их гидратной оболочки. В свою очередь, при высоких температурах вода, адсорбированная на поверхности стекол, способствует разложению КСl с образованием КОН и НСl.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

В области медленного окисления углеводородов очень важную роль играет поверхность реакционного сосуда [1, 2]. В частности, обработка поверхности реактора различными галогенидами щелочных металлов приводит к резкому изменению кинетики в реакциях медленного окисления альдегидов [3]. Хорошо известно также, что различные стекла, применяемые без обработки в качестве материала для реакционного сосуда, по-разному влияют на реакцию в газовой фазе [4].

Однако в литературе мало работ, посвященных исследованию состояния обработанных и необработанных поверхностей [2, 5].

Настоящая работа посвящена изучению гидратного покрова поверхности различных стекол с покрытием КСl и без него, состоянию КСl на поверхности, а также взаимодействию нанесенного КСl с поверхностью различных стекол. Исследовались также свойства аэросила, широко применяемого при изучении адсорбции различных веществ методом ИК спектроскопии, с целью дальнейшего применения в качестве модельной поверхности кварцевого стекла.

Образцы стекол типа «пирекс», кварцевого и XV-1 (молибденового) брались в мелкодисперсном состоянии ($d \approx 0,01$ мм). КСl был нанесен на образцы в расчете на 40% монослойное покрытие.

Исследование гидратной оболочки проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-1В с шагом сканирования $16^\circ/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 с шагом сканирования $2^\circ/\text{мин}$ и источником Со—Fe. ИК спектры записывались в области $3800-2800$ см⁻¹ на ИК спектрофотомет-

ре UR-20 с измененным модулятором, что позволяет записывать спектры при высоких температурах. Масс-спектральный анализ проведен на монопольном масс-спектрометре типа «РОМС». Результаты calorиметрических измерений представлены в таблице и на рис. 1.

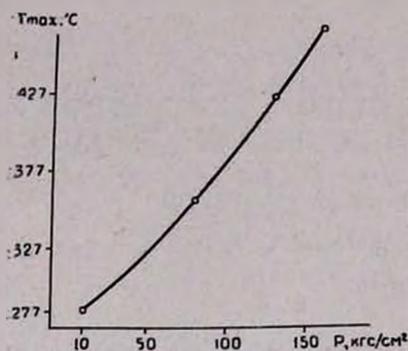


Рис. 1. Кривая $T_{\text{макс}}$ десорбции воды в зависимости от давления прессования образцов для аэросила.

Таблица
Максимальная температура десорбции воды с поверхности различных образцов при давлении прессования таблеток 80 кгс/см^2

Образцы	$T_{\text{макс}}$, °C
Молибденовое* стекло	296
Пирекс	356
Кварц	358
Аэросил	357
Пирекс + KCl	423
Кварц + KCl	487
Аэросил + KCl	394

Различными авторами, исследовавшими дегидратирование аэросила, были получены отличные друг от друга значения температур на границе перехода дегидратирования в дегидроксилирование [6]. В литературе [6] отмечается, что различные выводы о режимах обработки кремнезема, необходимых для удаления воды, являются результатом различия в пористости и длительности обработки в вакууме.

Как видно из рис. 1, $T_{\text{макс}}$ десорбции воды для аэросила сильно зависит от давления прессования таблеток.

Сравнение данных таблицы и рис. 1 показывает, что с поверхности кварцевого, пирексового стекла и аэросила для образцов, спрессованных при одинаковом давлении, вода удаляется одновременно ($T_{\text{макс}} \approx 357^\circ\text{C}$), в то время как на поверхности «молибденового» стекла вода держится слабее и $T_{\text{макс}}$ наблюдается при 296° . Нанесение на эти образцы KCl приводит к сдвигу $T_{\text{макс}}$ в сторону высоких температур, т. е. закрепляет гидратный покров.

ИК спектры чистого аэросила (а) и аэросила с нанесенным KCl (б) подтверждают данные, полученные calorиметрическими измерениями (рис. 2). Суммарная интенсивность $\nu(\text{OH})$ полос в случае аэросила, обработанного KCl, больше, чем в случае чистого.

Рентгенофазовый анализ показал, что KCl на исследуемых образцах образует кристаллики различных размеров. Сравнение реплик от плоскости [200] показало, что величина кристаллов на поверхностях убывает в следующем порядке: аэросил > кварц > пирекс. Естественно предположить, что при одинаковой поверхностной концентрации KCl из-за различных величин кристаллов его удельная поверхность на исследуемых поверхностях будет убывать в обратном порядке, что в свою

очередь дает возможность расположить поверхности в ряд по концентрации поверхностных центров, на которых происходит кристаллизация KCl: пирекс > кварц > аэросил.

В работе [7] было показано, что нанесенный на стекло KCl может разлагаться под влиянием реакционной среды. В ряде работ [8—10] было исследовано разложение монокристаллов галогенов щелочных металлов. Для кристаллов NaCl и KCl были получены энергии активации выше 210 кДж/моль.

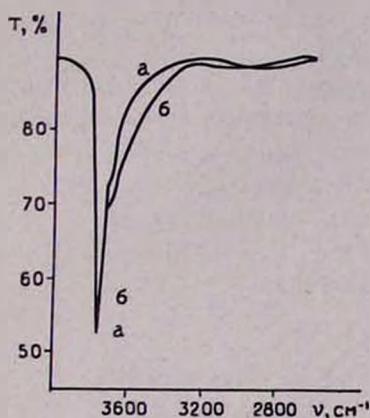


Рис. 2. ИК спектры, записанные при 320°C: а — чистый аэросил; б — аэросил с KCl.

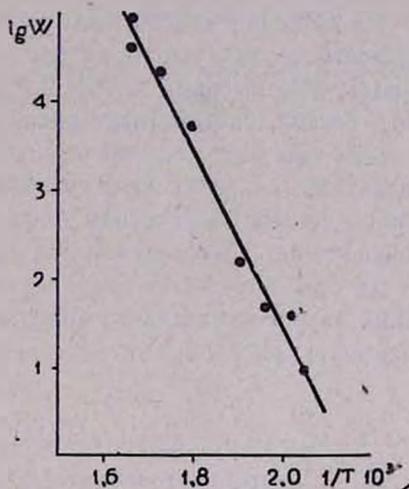
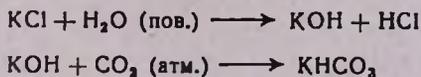


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости выделения HCl с поверхности пирекса с нанесенным KCl от обратной температуры.

Проведенные нами исследования с помощью масс-спектрометрии по изучению поведения KCl на поверхностях пирексового и кварцевого стекол показали, что при нагреве >300°C начинается разложение KCl. В газовой фазе обнаруживаются массы 35, 36, 37 и 38, которые соответствуют HCl (Cl^{35} , HCl^{36} , Cl^{37} , HCl^{37}).

На стекле «пирекс» удается получить стабильные полосы всех масс, интенсивность которых не меняется в течение нескольких часов при данной температуре, что позволило рассчитать энергию активации разложения KCl в области 300—500° (84 кДж/моль) (рис. 3). После опыта образец был исследован рентгенографически с помощью фотометода. В нашем случае экспозиция длилась 12 ч и образец подвергался воздействию атмосферы. На поверхности стекла, помимо фазы KCl, была обнаружена фаза $KHCO_3$, которая могла образоваться по реакции



На кварце образование HCl кончается быстро и не удается получить воспроизводимых результатов. Сравнивая данные рентгеноструктурного и

масс-спектрометрического исследований, можно предположить, что чем меньше размеры кристаллов KCl, тем больше поверхность контакта его с гидратной оболочкой стекла и тем больше HCl может выбрасываться с поверхности в объем.

Величина энергии активации, полученная нами, говорит о том, что нанесенные на стеклянные поверхности кристаллы KCl распадаются на много легче, чем монокристалл, чему, несомненно, способствует гидратный покров стекол.

Из вышеописанного можно сделать вывод, что нанесение KCl на поверхность стекол влияет на поведение их гидратной оболочки. В свою очередь, при высоких температурах вода, адсорбированная на поверхности стекол, способствует разложению KCl.

Как нам кажется, нанесенный KCl может не только участвовать в описанных процессах, но и существенно менять состав приповерхностного слоя стекол посредством диффузии ионов калия в стекло, т. к. этот процесс имеет довольно низкую энергию активации—63 кДж/моль [11].

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры теоретической химии химического факультета ЕГУ Г. Г. Григоряну за помощь, оказанную при калориметрических исследованиях.

ԳԱԶԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԿԻՐԱՌՎՈՂ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐԻ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Տ. ՉԱԼՏԻԿԱՆ, Ռ. Բ. ԱԼԻԵՎ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

*Իկ սպեկտրոսկոպիայի, կալորիմետրիայի, մասս-սպեկտրալ և ռենտգեն-
ֆալային անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է KCl-ի ազդեցությունը
պիրեքսի, կվարցի, «մոլիբդենային» ապակիների և անոսիլի մակերեսների
հիդրատային ծածկույթի վրա: Յույց է արված, որ KCl ազդում է հիդրատա-
յին ծածկույթի վարքի վրա: Իր հերթին բարձր ջերմություններում ջուրը
նպաստում է մակերեսներին նստեցված KCl-ի քայքայմանը:*

INVESTIGATION OF GLASS SURFACES OF REACTORS
USED IN GAS REACTIONS

M. T. CHALTIKIAN, R. K. ALIEV and A. B. NALBANDIAN

The effect of KCl on the hydrate coatings of pyrex, quartz, "molybdenum" glasses and aerosil has been studied by IR spectroscopy, calorimetry, mass spectra, and X-ray analysis.

It has been shown that KCl has a definite influence on the behaviour of the hydrate coatings. At high temperatures water, in its turn, promotes the decomposition of potassium chloride deposited on the surface.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975, стр. 189.
2. B. J. Poppleton, M. F. R. Mulcahy, Aust. J. Chem., 19, 65 (1966).
3. A. B. Natbandyan, E. A. Oganessian, R. R. Grigoryan, T. A. Garibyan, I. A. Vardanyan, Comb. and Flame, 30, 177 (1977).
4. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 2, 381 (1977).
5. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, Тезисы докладов на IV Международной конференции по гетерогенному катализу, Варна, 1979.
6. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972.
7. M. Carlier, J. Sahetchian, L.-R. Sochet, J. Chem. Phys. Letters, 66, 3, 557 (1979).
8. J. E. Lester, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 49, 2440 (1968).
9. R. S. Bradle, P. Volans, Prog. Roy. Soc. A., 217, 508 (1953).
10. G. T. Ewing, K. Storn, J. Phys. Chem., 77, 1442 (1953).
11. К. К. Евстропьев, Диффузионные процессы в стекле, Л., 1970.