Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 351—355 (1982 г.)

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНЕСЕНИЯ KCl И KOH НА ПОВЕРХНОСТЬ АЭРОСИЛА И ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ДИ-*трет*-БУТИЛПЕРЕКИСИ и *трет*-БУТИЛОВОГО СПИРТА НА ЭТИХ ОБРАЗЦАХ

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

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 V 1981

Изучено влияние нанесения KCl и KOH на поверхность аэросила. Образцы, содержащие 5% KCl, 0,6% KOH и 5% KOH, исследованы методами ИК спектроскопии и калориметрии. Измерены удельные поверхности образцов методом БЭТ. Показано, что в зависимости от процентного содержания KOH удельная поверхность аэросила уменьшается, вероятно, за счет образования силиката калия.

Ди-*трет*-бутилперекись и *трет*-бутиловый спирт хемосорбируются на этих образцах. Рис 4, табл. 1, библ. ссылок 7.

В работе [1] нами было показано, что нанесенный на поверхность пирексового и кварцевого стекол KCl взаимодействует с поверхностным гидроксильным покровом, образуя KOH и HCl.

Интересно было изучить влияние KCl и KOH на адсорбционные и каталитические свойства стенок реакционных сосудов, т. к. при исследовании газофазных реакций очень часто KCl применяется в качестве покрытия.

В предыдущих наших работах [2, 3] аэросил использовался как моделирующий стенку кварцевого реактора адсорбент. Поэтому в представленной работе исследовано влияние нанесения KCl и KOH на адсорбирующие свойства аэросила.

Были изучены три образца аэросила с нанесенными 5% KCl, 5% KOH и 0,6% KOH от веса. Аэросил сушился при 200° 2 *ч*, пропитывался растворами соответствующих концентраций и после пропитки снова сушился при 200° 2 *ч*. Так как изменение текстуры поверхности аэросила могло произойти под влиянием нанесения не только солей, но и воды, то специальным опытом было показано, что нанесение чистой воды не меняет удельной поверхности и концентрации гидроксильных групп поверхности аэросила после соответствующей обработки.

Прежде всего было исследовано влияние нанесения KCl и KOH на величину удельной поверхности аэросила. Измерения удельных поверхностей проводились методом БЭТ с использованием адсорбции азота. Образцы тренировались в адсорбционной установке при 280° в течение 30 *мин*. Так как в работе [1] было показано, что реакция между нанесенным KCl и гидроксильными группами поверхности кварцевого и пирексового стекол протекает выше 300°, то часть образцов тренировалась пред-

варительно в муфельной печи при 450° в течение часа. Образцы для измерения удельной поверхности изготовлялись в виде таблеток, спрессованных под давлением 50 *кгс/см*^{2}.

Влияние нанесения KCl и KOH на поверхность аэросила было исследовано также методом ИК спектроскопии и с помощью калориметрических измерений. ИК спектры записывались в области 2600—3900 *см*$^{-1}$ на спектрометре UR-20, в области 400—1300 *см*$^{-1}$ — на спектрометре «Specord IR-75». Калориметрические измерения проводились на дифференциальном калориметре DSC-1B фирмы «Perkin—Elmer».

Метод ИК спектроскопии был применен также для исследования адсорбции при комнатной температуре и последующей десорбции ди-*трет*-бутилперекиси и *трет*-бутилового спирта на аэросиле с нанесённым KCl и KOH. Образцы изготовлялись под давлением 80 *кгс/см*^{2} и до адсорбции прогревались в вакууме $\sim 10^{-5}$ *мм рт ст* при 500° в течение 2 *ч*.

Таблица

Величины удельных поверхностей, измеренных с применением метода БЭТ

Образцы	Удельная поверхность, *м*^{2}/*г*
Аэросил	160
Аэросил + 5% KCl	178
Аэросил + 0,6% KOH	169
Аэросил + 5% KOH	71
Аэросил + 5% KCl с нагр. до 450°	105
Аэросил + 0,6 KOH с нагр. до 450°	82
Аэросил + 5% KOH с нагр. до 450°	41

Результаты измерений удельных поверхностей приведены в таблице. Как видим, образцы с 5% KCl и 0,6% KOH, взятые без предварительной обработки при 450°, имеют слегка повышенную удельную поверхность по сравнению с чистым аэросилом. Нанесение же 5% KOH резко уменьшает удельную поверхность образца. Предварительная обработка при 450° приводит к уменьшению удельной поверхности аэросила во всех исследованных случаях.

Сравнение ИК спектров в области 2600—3900 *см*$^{-1}$ (рис. 1) образцов с 0,6 и 5% KOH со спектром чистого аэросила показало, что нанесение 0,6% KOH приводит к уменьшению гидроксильного покрова аэросила, а 5% KOH—к резкому уменьшению с последующим исчезновением при 450° полосы колебаний свободных гидроксильных групп поверхности аэросила при 3750 *см*$^{-1}$ (кр. в). Полоса 3750 *см*$^{-1}$ малой интенсивности, остающаяся в спектре, приписывается труднодоступным свободным гидроксильным группам внутри глобул аэросила [4].

Калориметрические исследования образцов с 0,6 и 5% KOH (рис. 2) показали, что во втором случае (кр. б) на кривой десорбции воды с поверхности образца в области 400° наблюдается излом в сторону экзотермической химической реакции. В то же время ИК спектры этого образ-

ца и образца из чистого аэросила, обработанных при 450° в области 400—1300 $см^{-1}$, были тождественны (рис. 3).

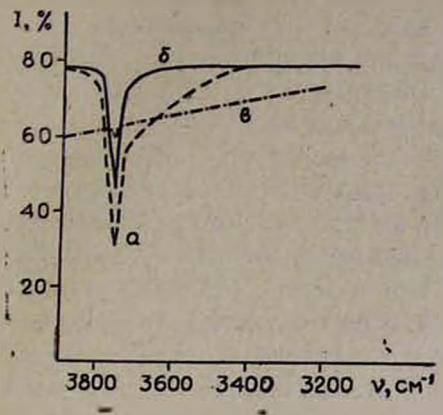

Рис. 1. ИК спектры: *а* — чистого аэросила, вакуумированного при 500° в течение 2 ч; *б* — аэросила + 0,6% КОН, вакуумированного при 500° в течение 2 ч; *в* — аэросила + 5% КОН, вакуумированного при 450° в течение 30 *мин*.

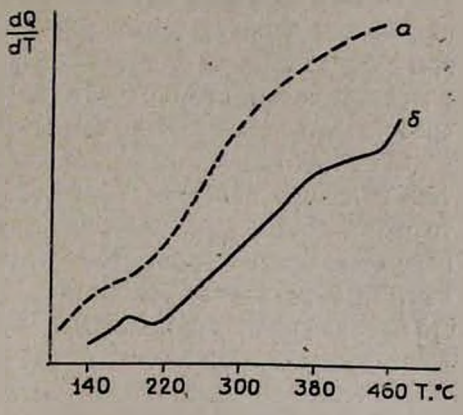

Рис. 2. Калориметрические кривые десорбции воды с поверхности: *а*—аэросила + 0,6% КОН; *б* — аэросила + + 5% КОН.

При исследовании адсорбции ди-*трет*-бутилперекиси и *трет*-бутилового спирта (рис. 4) после адсорбции в спектре появляется полоса 2985 $см^{-1}$ СН-связи [5] (кр. б, в), которая удаляется лишь при 300° и давлении $<10^{-4}$ *мм рт ст*.

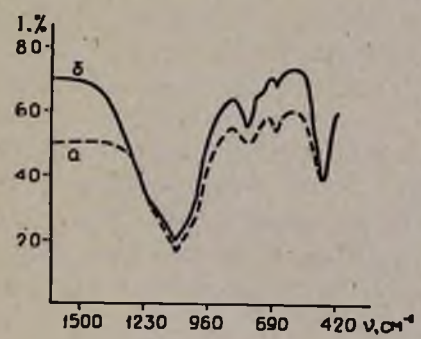

Рис. 3. ИК спектры: *а* — чистого аэросила, обработанного при 450°; *б* — аэросила + 5% КОН, обработанного при 450°.

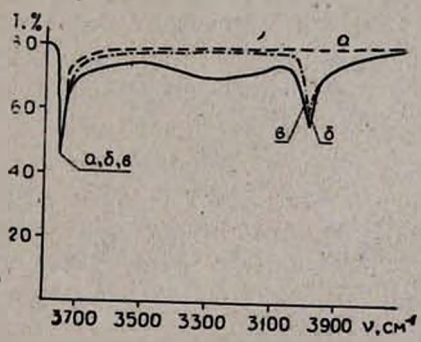

Рис. 4. ИК спектры: *а* — аэросила + +0,6% КОН, вакуумированного при 500° в течение 2 ч; *б* — образца после адсорбции ди-*трет*-бутилперекиси при комнатной температуре; *в* — образца после откачки при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Авторами работы [6] было показано, что гидроксильные ионы на поверхности силикагеля, являясь нуклеофильными агентами, разрывают силоксановые мостики, тем самым развивая удельную поверхность.

Небольшое увеличение удельной поверхности аэросила в случае нанесения 5% KCl и 0,6% KOH, по-видимому, может быть следствием вышеуказанного эффекта. По всей вероятности, на аэросиле в отличие от кварцевого и пирексового стекол реакция KCl с гидроксильным покровом с образованием KOH на поверхности начинается уже ниже 300°. Образующееся при этом количество KOH соизмеримо с 0,6% KOH, непосредственно нанесенными на поверхность аэросила.

Так как при предварительной высокотемпературной обработке при 450° удельные поверхности всех исследованных образцов уменьшаются, то мы предполагаем, что в этом случае на поверхности образцов протекает новый химический процесс. Наиболее вероятным процессом может явиться образование силиката калия, т. к. в работе [7] было показано, что добавки силиката калия монотонно уменьшают удельную поверхность. Подтверждением того, что при высоких температурах происходит образование нового химического соединения, является излом на калориметрической кривой для образца с 5% KOH в области 400°, а фактом, говорящим в пользу образования именно силиката калия, является ИК спектр образца из аэросила с 5% KOH, прокаленного при 450° в вакууме, когда поверхность полностью освобождается от гидроксильного покрова.

Противоречивость данных по исследованию ИК спектров образцов чистого аэросила и аэросила с 5% KOH, выражающихся в идентичности спектров в области 400—1300 $см^{-1}$ с остальными данными и вышеприведенными рассуждениями, можно объяснить, если учитывать, что даже при нанесении 5% KOH соотношение $K_2O : SiO_2 = 1 : 35$. Это количество K_2O очень мало для образования силиката калия по всему объему глобул аэросила. В то же время, если считать, что влияние ионов калия распространяется только на приповерхностный слой аэросила, то соотношение $K_2O : SiO_2 = 1 : 1{,}7$ (из расчета, что удельная поверхность чистого аэросила равна 160 $м^2/г$) вполне достаточно для образования силикатной структуры на поверхности.

Наличие небольшого количества свободных гидроксильных групп (но меньше, чем у чистого аэросила при одинаковых навесках и температурах обработки) у образца с 0,6% KOH является еще одним подтверждением того, что исчезновение гидроксильных групп с поверхности обусловлено образованием новой поверхностной структуры с участием ионов калия.

Известно, что *трет*-бутиловый спирт и ди-*трет*-бутилперекись при комнатной температуре не способны алкилировать поверхность чистого аэросила [2, 5]. Как видно из наших ИК спектроскопических исследований адсорбции и десорбции ди-*трет*-бутилперекиси и *трет*-бутилового спирта на аэросиле, нанесение KCl и KOH меняет поверхность образца таким образом, что вышеуказанные органические соединения алкилируют ее.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴՈՎ ԵՎ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻԴՐՕՔՍԻԴՈՎ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԵՐՈՍԻԼԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ ՎՐԱ ԵՎ ԴԻ-*t*-ԲՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԻ, *t*-ԲՈՒՏԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԴ ՆՄՈՒՇՆԵՐԻ ՎՐԱ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԵԹՈԴՈՎ

Մ. Տ. ՉԱԼՏԻԿՅԱՆ, Ռ. Ք. ԱԼԻԵՎ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է KCl-*ի և* KOH-*ի ազդեցությունը աերոսիլի մակերեսի վրա։ 5%* KCl, *0,6%* KOH *և 5%* KOH *պարունակող նմուշները ուսումնասիրված են իկ սպեկտրոսկոպիկ, կալորիմետրիկ եղանակներով։ Չափված են ուսումնասիրվող նմուշների տեսակարար մակերեսները ԲԷԹ մեթոդով։ Ցույց է տրված, որ* KOH-*ի տոկոսային քանակի մեծացումը բերում է աերոսիլի տեսակարար մակերեսի փոքրացմանը, հավանաբար, կալիումի սիլիկատի առաջացման պատճառով։*

Դի-t-բուտիլպերօքսիդի և t-բուտիլ սպիրտի ադսորբցիան այդ նմուշների վրա կրում է քեմոսորբցիոն բնույթ։

THE EFFECT OF POTASSIUM CHLORIDE AND POTASSIUM HYDROXIDE TREATMENT UPON THE SURFACE OF AEROSIL AND INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF *di-tert*-BUTYLPEROXIDE AND *tert*-BUTYLALCOOL ON THESE SAMPLES BY MEANS OF IR SPECTROSCOPY

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

The effect of KCl and KOH adsorption upon the surface of aerosil has been studied. Samples containing 5% of KCl, 0,6% and 5% KOH, respectively, have been analized by IR spectroscopy and calorimetric technique. The specific surfaces of the samples have been measured by the BET method. It have been shown that an increase in the content of KOH leads to a decrease in the specific surface of aerosil, propably, due to the formation of potassium silicate. The adsorption of *di-tert*-butylperoxide and *tert*-butyl alcool on these surfaces is chemosorptive in nature.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Т. Чалтыкян, Р. К. Алиев, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж., 34, 535 (1981).
2. *М. Т. Чалтыкян, Р. К. Алиев, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж., 34, 93 (1981).
3. *М. Т. Чалтыкян, С. Х. Самвелян,* Арм. хим. ж., 32, 840 (1979).
4. *А. В. Киселев, В. И. Лыгин,* Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972.
5. *В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин,* ЖФХ, 37, 469 (1963).
6. *В. С. Комаров, И. Б. Дубницкая,* Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов, Изд. «Наука и техника», Минск, 1981, стр. 56.
7. *В. А. Дзисько, А. П. Карнаухов, Д. В. Тарасова,* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов, Изд. «Наука», Новосибирск, 1978, стр. 16.