

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ТОПЧИЕВА и А. П. БАЛЛОД

К ВОПРОСУ ОБ ОТРАВЛЕНИИ И ВОЗРОЖДЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 12 IX 1950)

О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербакова⁽¹⁾ впервые обратили внимание на необратимую адсорбцию паров метилового спирта на силикагелях различной структуры. Они показали, что откачивание силикагеля не привело к возрождению его адсорбционной способности. Авторы объяснили это явление образованием ортокремневого эфира метилового спирта при взаимодействии спирта с гидроксильными группами поверхности силикагеля.

В данной работе мы исследовали взаимодействие метилового спирта с поверхностью синтетического алюмосиликата⁽²⁾; для сравнения исследован образец исходного силикагеля и исходной окиси алюминия⁽²⁾.

Химическая адсорбция паров метилового спирта на силикагелях, окиси алюминия и алюмосиликате происходила уже при малых относительных упругостях пара p/p_s . Доля необратимо связанного CH_3OH увеличивается в среднем всего на 30%, от $p/p_s = 0,1$ до $p/p_s = 1$. Результаты приведены в табл. 1. Измерения проводились на весах Мак-Бена с точностью до $\pm 0,05$ мМ/г. Серия опытов начиналась с измерения адсорбции при $p/p_s = 0,64 \cdot 10^{-3}$, после которой снималась десорбция до $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$; каждый последующий выпуск паров CH_3OH сопровождался измерением десорбции при $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$; адсорбент не „промывался“ перед началом этой серии опытов.

Таблица 1 *

Алюмосиликатный катализатор 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии K-1				Алюмосиликатный катализатор 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии A-1			
адсорбция		десорбция		адсорбция		десорбция	
p/p_s	мМ/г	p/p_s	мМ/г	p/p_s	мМ/г	p/p_s	мМ/г
0,064	2,70	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,30	0,064	2,80	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,40
0,10	3,30	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,30	0,10	3,35	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,30
0,19	4,10	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,40	0,19	4,20	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,50
0,53	6,90	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,55	0,53	6,30	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,50
1	17,70	$0,73 \cdot 10^{-3}$	1,80	1	8,40	$0,73 \cdot 10^{-3}$	2,10

* Опыты при p/p_s от 0,064 до 0,53 проводились в течение одного дня; при $p/p_s = 1$ — через несколько дней после опыта при $p/p_s = 0,53$.

Удаление метилового спирта, необратимо связанного с поверхностью алюмосиликата, зависит от времени откачивания образца и температуры. При длительном откачивании образцов алюмосиликатов без нагревания и последующем откачивании при 400° в течение 5—7 час. получаются результаты, аналогичные результатам О. М. Джигит, А. В. Киселева и др. (1) по отравлению силикагеля. В этом случае адсорбционная способность алюмосиликатов еще не восстановилась. Результаты изображены на рис. 1, где кривые *a* и *b* сняты на установке типа Мак-Бена, *v* — на установке с капилляром.

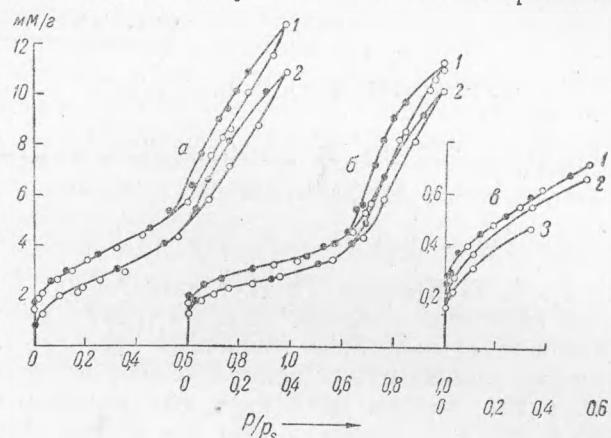


Рис. 1. Отравление поверхности алюмосиликата после адсорбции метилового спирта и откачивания при 400° в течение 5—7 час.; *a* — катализатор состава 40% Al_2O_3 60% SiO_2 ; *b* — катализатор состава 80% Al_2O_3 20% SiO_2 ; *v* — катализатор состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии А-1. Изотермы 1 получены на только откаченных и «промытых» свежих образцах. Изотермы 2 и 3 получены после последующих операций: снятия изотермы 1, длительного откачивания без нагревания и 5—7 часовового откачивания при 400° . Чёрные точки — десорбция

Откачивание в течение 20 час. при 400° привело к восстановлению адсорбционной способности алюмосиликата. На рис. 2 кривые *a* и *b* проведены по точкам, полученным для алюмосиликата, „промытого“ при $p/p_s = 1$. После откачки образца в течение 20 час. при 400° и удаления необратимо адсорбированного CH_3OH вес образца восстановился, а ряд измерений адсорбции соответствовал их прежним значениям (рис. 2 *a* и *b*, треугольники).

Такие же результаты получены нами на установке с капилляром*, работающей по принципу измерения адсорбции по количеству жидкости, испаряющейся из градуированного капилляра при заданной температуре (рис. 2, *v*). Погрешность отсчета $\pm 0,006 \text{ mM/g}$ и $p/p_s = 0,001$ при загрузке в 10 г катализатора. На кривой *v* в рис. 2 собраны результаты, снятые на трех различных установках. Чёрные и белые кружки изображают результаты, полученные на только „промытых“ образцах на двух установках типа весов Мак-Бена **. Треугольники соответствуют адсорбции после 20-часового откачивания при 400° необратимо связанного CH_3OH на установке с капилляром.

Алюмогель средней пористости с удельной поверхностью в $255 \text{ m}^2/\text{г}$ и крупнопористый силикагель с удельной поверхностью $530 \text{ m}^2/\text{г}$ *** проявили различную способность к отдаче необратимо связанного CH_3OH ,

* Метод предложен нам А. В. Киселевым.

** На одной из установок типа весов Мак-Бена изотерму снимала Г. И. Александрова в лаборатории НИИ физики МГУ проф. Б. В. Ильина. Авторы выражают им свою благодарность.

*** По Брунаэру, Эмметту и Теллеру.

количество которого в обоих случаях составляло 0,4 мМ/г при $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$. Так, вес алюмогеля, отравленного парами CH_3OH , восстановился после нескольких часов откачивания при 400° . Вес силикагеля не восстановился после трехдневного откачивания при 400° . Оба образца исследовались вместе на параллельных весах. Последние данные говорят о различной прочности связи метилового спирта с поверхностью алюмогеля и силикагеля; алюмосиликат, очевидно, занимает промежуточное положение.

Превращение метилового спирта при атмосферном давлении и температуре 400° в контакте с алюмосиликатом, силикагелем и окисью алюминия происходит с образованием диметилового эфира и выделением газов. В нашем случае газообразование было наиболее слабым при реакции над силикагелем. Состав газа приводится в табл. 2.

Удаление в вакууме необратимо связанного CH_3OH и возрождение поверхности этих адсорбентов связано с разложением поверхностного соединения при высокой температуре. Этот процесс при атмосферном давлении идет легче для алюмогеля и алюмосиликата^a, чем для силикагеля. Вероятно, и в вакууме имеет место та же последовательность.

Таблица 2
Состав газа (в объемн. %)

	Катализатор 30% Al_2O_3 , 70% SiO_2 серии А-1	Алюмогель	Силика- гель
CO_2	8	0,3	11,0
C_nH_{2n}	38	—	6,8
CO	11	34,3	17,0
H ₂	3,7	65,4	23,5
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. . .	42,0		41

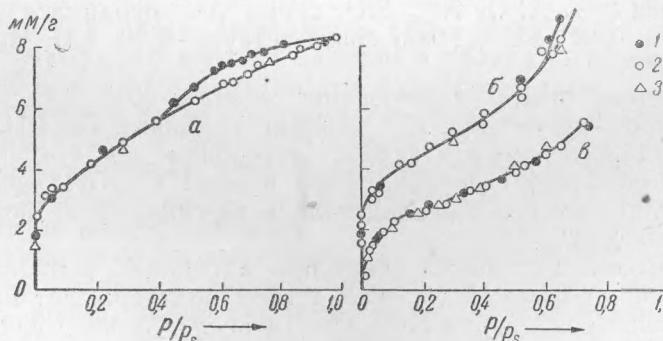


Рис. 2. Возрождение поверхности алюмосиликата после адсорбции метилового спирта и нагревания в течение 20 час. при 400° , а — катализатор состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии А-1; б — катализатор состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии К-1 (верхняя часть изотермы за исключением места отброшена); в — катализатор состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии К-2. Точки 1 и 2 соответствуют только откачанным и „промытым“ свежим образцам, 3 — после откачивания необратимо связанного CH_3OH в течение 20 час. при 400° . 1 — десорбция

В связи с этим алюмосиликат состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии К-2, содержащий 0,58 мМ/г CH_3OH , необратимо связанного при $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$, постепенно нагревался до 400° и продукты десорбции собирались в охлаждаемый приемник. При этом 0,2 мМ/г CH_3OH сконденсировалось при охлаждении приемника твердой углекислотой. Нагревание алюмосиликата сопровождалось ухудшением вакуума; после 10-часового нагревания при 400° давление достигало постоянной величины в 59 мм рт. ст. Охлаждение жидким воздухом снизило

давление до 3 мм рт. ст. Очевидно, в газовой фазе при этом оставался водород и частично окись углерода. Состав газа, испаренного из капилляра, охлаждаемого жидким воздухом, был следующим: CO_2 3,1%; C_2H_4 26,2%; CO 19,6%; C_2H_6 51%. Расчет, проведенный по количеству и составу газа, показал, что на газообразованиешло 0,34 мМ/г CH_3OH и на углеобразование 0,05 мМ/г CH_3OH . Таким образом, 0,58 мМ/г необратимо связанный CH_3OH дали 0,2 мМ/г неизмененного $\text{CH}_3\text{OH} + 0,34$ мМ/г CH_3OH в пересчете на газ $+ 0,05$ мМ/г CH_3OH в пересчете на уголь. Баланс сходится с точностью до 0,01 мМ/г CH_3OH .

После отбора газа образец был откачен в течение 20 час. при 400° , и затем снималась изотерма адсорбции и десорбции, ход которой показал полное восстановление адсорбционной способности алюмосиликата (рис. 2. в, треугольники). Эти опыты доказывают, что возрождение поверхности алюмосиликата при нагревании в вакууме связано с разложением поверхностного соединения.

Таким образом, мы подтвердили возможность образования поверхностных эфиров при адсорбции CH_3OH на силикагеле и алюмосиликате при 20° .

На поверхности силикагеля (^{1,3,4}), а также, вероятно, и алюмосиликата при их нагревании в вакууме до 400° вода остается только в виде гидроксильных групп ($\text{K}-\text{OH}$)*, молекулярная вода удаляется при более низкой температуре (^{3,4}).

Образование эфира при реакции CH_3OH с гидроксильными группами поверхности катализатора идет с выделением воды по схеме (¹):



В соответствии с этим исходный абсолютный метиловый спирт после снятия изотермы адсорбции и десорбции при 20° на алюмосиликате состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии А-1 оводнился до содержания воды в 0,48 вес. %, что соответствует 0,26 мМ H_2O на 1 г катализатора **.

В аналогичных опытах алюмосиликат состава 30% Al_2O_3 70% SiO_2 серии К-1 „промывался“ при 20° свежими порциями CH_3OH . Адсорбция производилась до $p/p_s = 0,33$, десорбция до $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$. После взаимодействия с поверхностью порции CH_3OH десорбировались, собирались вместе и исследовались на содержание воды, которое составило 0,64%.

Таким образом, метиловый спирт при адсорбции вытесняет воду с поверхности алюмосиликата, что также подтверждает протекание указанной выше реакции на поверхности исследованных адсорбентов.

Авторы выражают благодарность А. В. Киселеву и коллективу лаборатории адсорбции химического факультета Московского государственного университета за внимание и интерес к этой работе.

Поступило
11 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербакова, ДАН, 70, 441 (1949). ² К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. Московск. гос. ун-та, в 2, 39 (1946). ³ Н. Г. Ярославский, ЖФХ, 23, 68 (1950).
⁴ А. В. Киселев, Колл. журн., 2, 17 (1936).

* Здесь К обозначает атом адсорбента, связанный с гидроксильной группой.

** Определялись плотность и показатель преломления; возможные примеси диметилового эфира и растворенных газов могли только понизить измеренную величину своднения спирта.