

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<sup>(1)</sup> 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<sup>(2)</sup>; для сравнения исследован образец исходного силикагеля и исходной окиси алюминия<sup>(2)</sup>.

Химическая адсорбция паров метилового спирта на силикагелях, окиси алюминия и алюмосиликате происходила уже при малых относительных упругостях пара  $p/p_s$ . Доля необратимо связанного  $\text{CH}_3\text{OH}$  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  $p/p_s = 0,64 \cdot 10^{-1}$ , после которой снималась десорбция до  $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$ ; каждый последующий выпуск паров  $\text{CH}_3\text{OH}$  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% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 70% $\text{SiO}_2$ серии К-1				Алюмосиликатный катализатор 30% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 70% $\text{SiO}_2$ серии А-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  $400^\circ$  в течение 5–7 час. получаются результаты, аналогичные результатам О. М. Джигит, А. В. Киселева и др. <sup>(1)</sup> по отравлению силикагеля. В этом случае адсорбционная способность алюмосиликатов еще не восстановилась. Результаты изображены на рис. 1, где кривые *а* и *б* сняты на установке типа Мак-Бена, *в* — на установке с капилляром.

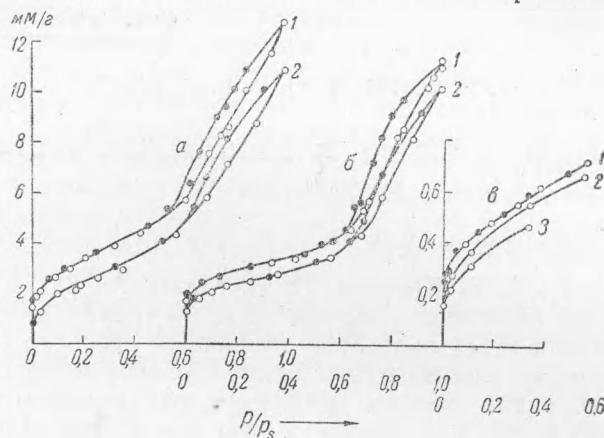


Рис. 1. Отравление поверхности алюмосиликата после адсорбции метилового спирта и откачивания при  $400^\circ$  в течение 5–7 час.; *а* — катализатор состава 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  60%  $\text{SiO}_2$ ; *б* — катализатор состава 80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20%  $\text{SiO}_2$ ; *в* — катализатор состава 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%  $\text{SiO}_2$  серии А-1. Изотермы 1 получены на только откачанных и «промытых» свежих образцах. Изотермы 2 и 3 получены после последующих операций: снятия изотермы 1, длительного откачивания без нагревания и 5–7-часового откачивания при  $400^\circ$ . Черные точки — десорбция

Откачивание в течение 20 час. при  $400^\circ$  привело к восстановлению адсорбционной способности алюмосиликата. На рис. 2 кривые *а* и *б* проведены по точкам, полученным для алюмосиликата, «промытого» при  $p/p_s = 1$ . После откачки образца в течение 20 час. при  $400^\circ$  и удаления необратимо адсорбированного  $\text{CH}_3\text{OH}$  вес образца восстановился, а ряд измерений адсорбции соответствовал их прежним значениям (рис. 2 *а* и *б*, 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, *в*). Погрешность отсчета  $\pm 0,006$  мм/г и  $p/p_s = 0,001$  при загрузке в 10 г катализатора. На кривой *в* рис. 2 собраны результаты, снятые на трех различных установках. Черные 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  $400^\circ$  необратимо связанного  $\text{CH}_3\text{OH}$  на установке с капилляром.

Алюмогель средней пористости с удельной поверхностью в  $255 \text{ м}^2/\text{г}$  и крупнопористый силикагель с удельной поверхностью  $530 \text{ м}^2/\text{г}$ \*\*\* проявили различную способность к отдаче необратимо связанного  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,

\* 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  $\text{CH}_3\text{OH}$ , восстановился после нескольких часов откачивания при  $400^\circ$ . Вес силикагеля не восстановился после трехдневного откачивания при  $400^\circ$ . 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  $400^\circ$  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.

Таблица 2  
Состав газа (в объемн. %)

	Катализатор 30% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 70% $\text{SiO}_2$ серии А-1	Алюмогель	Силика- гель
$\text{CO}_2$ . . . . .	8	0,3	11,0
$\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . . . . .	38	—	6,8
$\text{CO}$ . . . . .	11	34,3	17,0
$\text{H}_2$ . . . . .	3,7	} 65,4	23,5
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . . . . .	42,0		41

Удаление в вакууме необратимо связанного  $\text{CH}_3\text{OH}$  и возрождение поверхности этих адсорбентов связано с разложением поверхностного соединения при высокой температуре. Этот процесс при атмосферном давлении идет легче для алюмогеля и алюмосиликата, чем для силикагеля. Вероятно, и в вакууме имеет место та же последовательность.

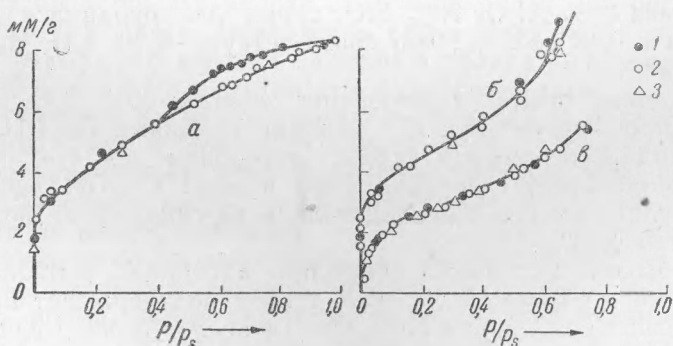


Рис. 2. Возрождение поверхности алюмосиликата после адсорбции метилового спирта и нагревания в течение 20 час. при  $400^\circ$ , а — катализатор состава 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%  $\text{SiO}_2$  серии А-1; б — катализатор состава 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%  $\text{SiO}_2$  серии К-1 (верхняя часть изомеры за неимением места отброшена); в — катализатор состава 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%  $\text{SiO}_2$  серии К-2. Точки 1 и 2 соответствуют только откачанным и „промытым“ свежим образцам, 3 — после откачивания необратимо связанного  $\text{CH}_3\text{OH}$  в течение 20 час. при  $400^\circ$ . 1 — десорбция

В связи с этим алюмосиликат состава 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%  $\text{SiO}_2$  серии К-2, содержащий 0,58 мМ/г  $\text{CH}_3\text{OH}$ , необратимо связанного при  $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$ , постепенно нагревался до  $400^\circ$  и продукты десорбции собирались в охлаждаемый приемник. При этом 0,2 мМ/г  $\text{CH}_3\text{OH}$  сконденсировалось при охлаждении приемника твердой углекислотой. Нагревание алюмосиликата сопровождалось ухудшением вакуума; после 10-часового нагревания при  $400^\circ$  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:  $\text{CO}_2$  3,1%;  $\text{C}_2\text{H}_4$  26,2%;  $\text{CO}$  19,6%;  $\text{C}_2\text{H}_6$  51%. Расчет, произведенный по количеству и составу газа, показал, что на газообразование пошло 0,34 мМ/г  $\text{CH}_3\text{OH}$  и на углеобразование 0,05 мМ/г  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Таким образом, 0,58 мМ/г необратимо связанного  $\text{CH}_3\text{OH}$  дали 0,2 мМ/г неизмененного  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,34 мМ/г  $\text{CH}_3\text{OH}$  в пересчете на газ + 0,05 мМ/г  $\text{CH}_3\text{OH}$  в пересчете на уголь. Баланс сходится с точностью до 0,01 мМ/г  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

После отбора газа образец был откачан в течение 20 час. при  $400^\circ$ , 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  $\text{CH}_3\text{OH}$  на силикагеле и алюмосиликате при  $20^\circ$ .

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

Образование эфира при реакции  $\text{CH}_3\text{OH}$  с гидроксильными группами поверхности катализатора идет с выделением воды по схеме (<sup>1</sup>):



В соответствии с этим исходный абсолютный метиловый спирт после снятия изотермы адсорбции и десорбции при  $20^\circ$  на алюмосиликате состава 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%  $\text{SiO}_2$  серии А-1 оводнился до содержания воды в 0,48 вес. %, что соответствует 0,26 мМ  $\text{H}_2\text{O}$  на 1 г катализатора\*\*.

В аналогичных опытах алюмосиликат состава 30%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%  $\text{SiO}_2$  серии К-1 „промывался“ при  $20^\circ$  свежими порциями  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Адсорбция производилась до  $p/p_s = 0,33$ , десорбция до  $p/p_s = 0,73 \cdot 10^{-3}$ . После взаимодействия с поверхностью порции  $\text{CH}_3\text{OH}$  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

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