

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Посвящается памяти академика В. И. Вернадского

А. В. КИСЕЛЕВ и Н. М. КАМАКИН

**АБСОЛЮТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ПАРОВ
НА СИЛИКАГЕЛЯХ И АЛЮМОСИЛИКАГЕЛЯХ
РАЗНОЙ СТРУКТУРЫ**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 17 VII 1951)

Ранее было показано, что для исследования природы адсорбционных процессов на разных по структуре адсорбентах представляет большой интерес определение абсолютных изотерм адсорбции (т. е. отнесенных к единице поверхности адсорбента) (1). Сопоставление таких абсолютных изотерм для ряда различных адсорбентов и серии адсорбируемых газов, паров и растворенных веществ различной природы позволяет разделить и исследовать отдельно влияние на адсорбцию природы поверхности адсорбента, структуры его пор, а также формы и природы молекул адсорбирующихся веществ. Вопросы теории адсорбционных сил, касающиеся сферы их действия для разных адсорбирующихся молекул и адсорбентов и влияния на энергию адсорбции соседних и глубоколежащих атомов, ионов или молекул, составляющих твердый остов адсорбента, могут получить при этом непосредственное опытное разрешение.

В первой серии работ в этом направлении (1, 2) было начато исследование адсорбентов, скелет которых состоял из SiO_2 и H_2O : кварца и силикагелей разной структуры. Адсорбция паров азота и первичная адсорбция паров метилового спирта происходит на единице поверхности этих адсорбентов, вплоть до весьма тонкопористых, практически одинаково (до начала капиллярной конденсации). Этот вывод был подкреплён для метилового спирта измерениями дифференциальных теплот адсорбции паров (2).

При адсорбции паров бензола и гептана совпадение абсолютных изотерм наблюдается лишь для непористого кварца и крупнопористых силикагелей второго структурного типа (3). В случае же силикагелей третьего структурного типа, обладающих более тонкими порами, влияние противоположных стенок пор, усиливая адсорбционный потенциал, искажает форму абсолютной изотермы адсорбции.

Предпринимая дальнейшую серию исследований абсолютной адсорбции разных веществ на разных по природе и структуре адсорбентах, мы остановились прежде всего на весьма родственных силикагелям адсорбентах — на алюмосиликагелях.

В нашей лаборатории (4) было показано, что нанесение на поверхность крупнопористого силикагеля окиси алюминия практически не изменяет адсорбционных свойств единицы поверхности по отношению к адсорбции ряда паров при комнатной температуре.

В настоящей работе сопоставлены полученные ранее (1) и изученные вновь абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта на

кварце и силикагелях разной структуры с абсолютными изотермами адсорбции тех же паров на ряде силика-алюмогелей разной структуры.

Изотермы адсорбции снимались на кварцевых пружинных весах. Откачка велась на холоду до вакуума 10^{-4} мм рт. ст., затем начиналось нагревание до 360° с такой скоростью, чтобы давление не превышало 10^{-3} мм. При этой температуре и давлении $2-3 \cdot 10^{-5}$ мм откачка продолжалась два дня. Первая адсорбционная серия измерений проводилась на свежей поверхности. Для каждого образца были сняты изотермы на нескольких свежих навесках.

На рис. 1 приведены изотермы для пяти исследованных адсорбентов состава $l \text{SiO}_2 \ m \text{Al}_2\text{O}_3 \ n \text{H}_2\text{O}$. Первый образец (5) был получен пропит-

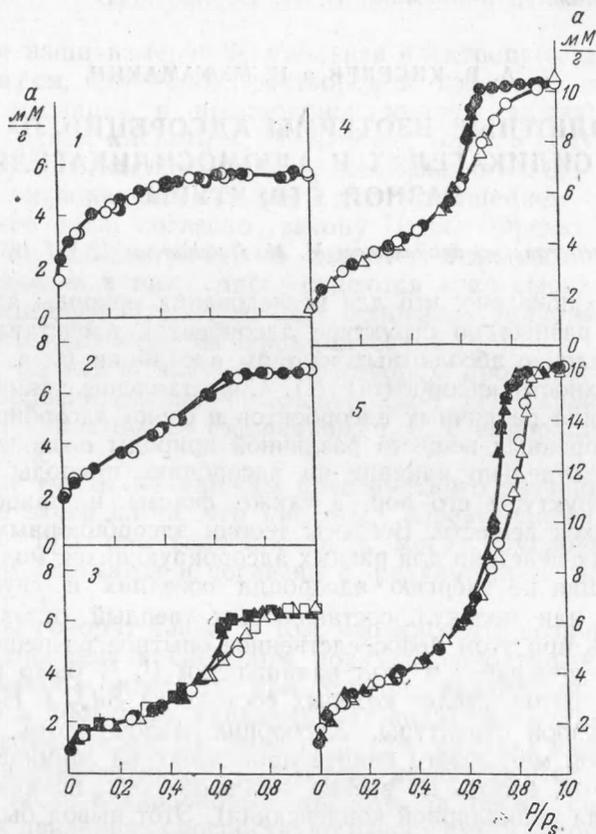


Рис. 1. Изотермы адсорбции a (мм/г) паров метилового спирта на 5 алюмосиликагелях разной структуры. Разными значками отмечены разные серии измерений. Черные точки — десорбция

кой раствором соли алюминия уже готового силикагеля, остальные — совместным осаждением. Образцы 1 и 2 являются весьма тонкопористыми адсорбентами третьего структурного типа, образец 5 приближается ко второму структурному типу, а образцы 3 и 4 являются промежуточными. В табл. 1 сопоставлены структурные характеристики этих адсорбентов. Удельная поверхность их скелета определена методом Брунауэра, Эммета и Теллера*.

* Из этих же изотерм адсорбции паров метилового спирта. Отдельными опытами было показано, что для алюмосиликагелей, как и для силикагелей, обработка по этому методу первичной изотермы адсорбции паров метилового спирта приводит к тем же величинам удельной поверхности, как и обработка изотерм адсорбции паров азота при $-195,7^\circ$.

Структурные характеристики образцов алюмосиликагелей

Образцы	Объем пор, см ³ /г		Наиболее вероятный эффективный радиус пор *, Å	Удельная поверхность, м ² /г		s'/s
	по адсорбции при насыщении	по кажущейся и истинной плотности		скелета s	пленки s'	
1	0,23	—	10	520	0	0,0
2	0,28	0,23	10	425	40	0,10
3	0,26	0,29	15	255	110	0,43
4	0,42	0,44	16	415	220	0,53
5	0,65	0,62 ₅	23	425	355	0,83

* По уравнению Томсона без поправки на толщину адсорбционной пленки.

На рис. 2 приведены эти изотермы в абсолютных координатах $\Gamma = a/s; p/p_s$. В адсорбционной области вплоть до начала капиллярной конденсации эти изотермы практически совпадают независимо от состава и структуры образцов.

На рис. 3 сопоставлена адсорбционная часть этих изотерм с соответствующими изотермами на кварце и силикагелях (1). Абсолютные изотермы адсорбции паров метилового спирта для адсорбентов $l \text{ SiO}_2$ $m \text{ Al}_2\text{O}_3$ $n \text{ H}_2\text{O}$ практически совпадают не только между собой, но и с изотермами для адсорбентов SiO_2 $n \text{ H}_2\text{O}$.

Таким образом, физическая адсорбция паров CH_3OH мало чувствительна к тому, лежат ли под поверхностными гидроксильными группами и атомами кислорода атомы кремния или атомы алюминия, способные в структуре алюмосиликатов заменять друг друга (6) и обладающие в них одинаковыми координационными числами (7).

С другой стороны, измерения теплот адсорбции (2) показывают, что уже первый слой адсорбированных молекул спирта практически экранирует адсорбционное поле твердого тела. Все это указывает на то, что адсорбция в основном определяется здесь взаимодействием молекулы спирта с поверхностными атомами или их группами: атомами кислорода и гидроксильными группами, которые сходным образом ориентиро-

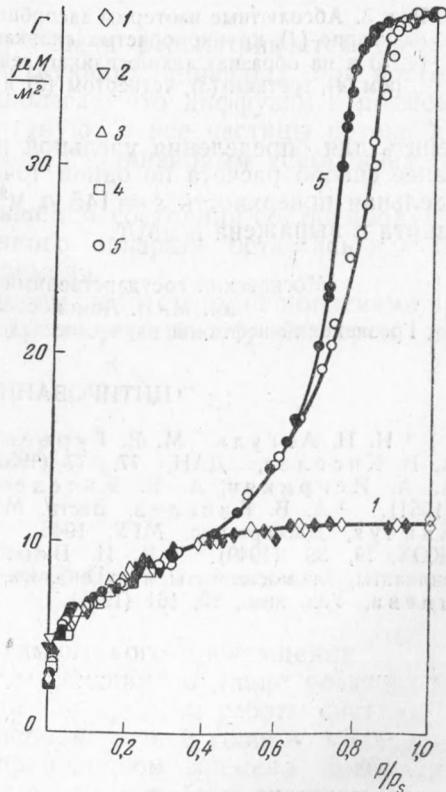


Рис. 2. Абсолютные изотермы адсорбции Γ ($\mu\text{M}/\text{м}^2$) паров метилового спирта на алюмосиликагелях. Черные точки — десорбция. В интервале p/p_s от 0 до 0,3 точки нанесены для всех 5 адсорбентов; в интервале p/p_s от 0,3 до 1,0, чтобы не загромождать чертежа, нанесены точки только для наиболее тонкопористого и наиболее крупнопористого из них

ваны нижележащими атомами кремния или алюминия. Адсорбция определяется в этом случае силами ближнего порядка.

Близкое совпадение абсолютных изотерм адсорбции паров метилового спирта на силикагелях и на алюмосиликагелях этих типов позволяет при-

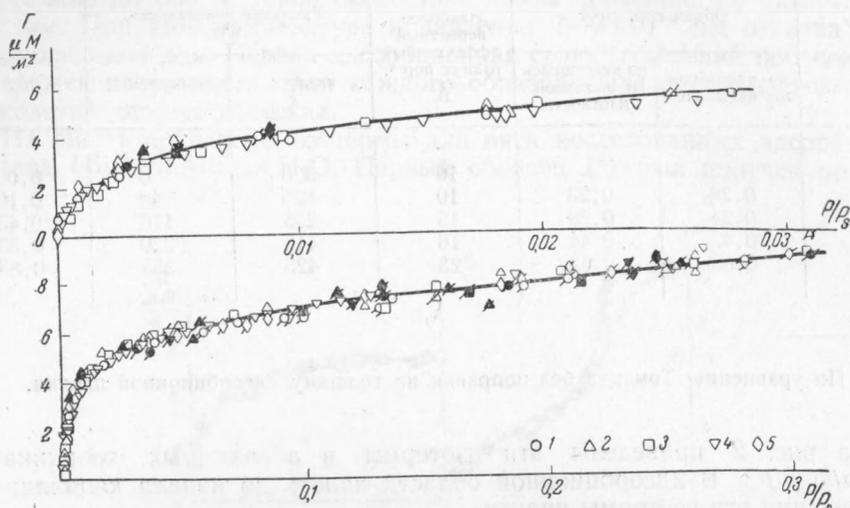


Рис. 3. Абсолютные изотермы адсорбции Γ ($\mu\text{M}/\text{m}^2$) паров метилового спирта на кварце (1), крупнопористых силикагелях (2, 3), тонкопористых силикагелях (4, 5) и на образцах алюмосиликагелей (перечеркнутые точки): первом (5), втором (4), третьем (3), четвертом (2) и пятом (1). Черные точки — десорбция

менить для определения удельной поверхности последних предложенный ранее способ расчета по одной точке изотермы. Например, при $p/p_s = 0,1$ удельная поверхность $s = 145 \text{ a m}^2/\text{г}$, если адсорбция паров метилового спирта a выражена в $\text{мм}/\text{г}$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова и
Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт

Поступило
21 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Авгуль, М. В. Гурьев, О. М. Джигит, В. П. Древинг и А. В. Киселев, ДАН, 77, 77 (1951). ² Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исирикян, А. В. Киселев и К. Д. Шербакова, ДАН, 77, 625 (1951). ³ А. В. Киселев, Вестн. Моск. ун-та, № 11, 111 (1949). ⁴ М. А. Романчук, Диссертация, МГУ, 1946. ⁵ А. В. Агафонов и М. А. Калико, ЖОХ, 19, 39 (1949). ⁶ В. И. Вернадский и С. М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, 1937. ⁷ А. П. Баллод и К. В. Топчиева, Усп. хим., 20, 161 (1951).