



УДК 541.183

Эволюция системы «гопкалит-вода»

Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М.

ОАО ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Клушин В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Ткаченко С.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 26.11.2010 г.

Аннотация

Исследованы десорбция и термодесорбция паров воды из гопкалита ГФГ. Оценка вклада хемосорбционного канала в процесс гидратации гопкалита, проведенная на основании кинетических данных, полученных различными методами, дает величину 8-15 %.

Ключевые слова: Гопкалит ГФГ, десорбция, термодесорбция, взаимодействие «адсорбат-адсорбент», гидратация, хемосорбционный канал.

There is investigated the desorption and thermosorption of water vapor from hopcalite GFG. The contribution of chemisorption canals into the process of the dehydration of hopcalite based on kinesthetic data received by different methods is 8-15 %.

Keywords: hopcalite GFG, desorption, thermosorption, interaction “adsorbed substance-adsorbent”, hydration, chemisorption canal

Введение

Современные методы исследования твердых тел предъявляют достаточно жесткие требования к чистоте образцов и однородности поверхности объектов исследования. В этой связи классические рутинные методы исследования все еще остаются актуальными для многокомпонентных и многофазных систем. Один из примеров таких систем – гопкалитовые катализаторы, применяемые для окисления оксида углерода и разложения озона, в частности, гопкалит ГФГ. Исследование физико-химических взаимодействий в системе «гопкалит-вода» представляет интерес в том плане, что пары воды являются каталитическим ядом для указанных реакций. Ранее нами было сделано предположение о возможности протекания хемосорбционного взаимодействия в системе «гопкалит-вода» [1, 2]. В настоящей работе предпринята попытка оценки вкладов физической адсорбции паров воды и хемосорбции в процесс гидратации гопкалита.

Эксперимент и обсуждение результатов

Объектом исследования был выбран гопкалит ГФГ российского производства в виде формованных гранул диаметром 1 мм и длиной 1-2 мм с удельной поверхностью $170 \text{ м}^2/\text{г}$ [3]. Методики исследования и аппаратура были, в основном, аналогичны описанным в работах [1, 2].

Если сразу после проведения кинетического опыта насыщенный парами воды гопкалит ГФГ продувать потоком сухого газа-носителя при комнатной температуре, то происходит только частичная десорбция адсорбата. Такой же эффект наблюдался и в статических условиях при изучении равновесной адсорбции паров воды – десорбционная ветвь при капиллярно-конденсационном гистерезисе не замыкается как для гопкалита [4], так и для его основного компонента – диоксида марганца [5]. Это происходит, вероятно, вследствие сильного взаимодействия молекул воды с поверхностью твердого тела.

Как показывает верхняя кривая на рис. 1, степень десорбции ($a_{\text{дес}}/a_{\text{адс}}$) зависит от количества предварительно адсорбированной воды ($a_{\text{адс}}$) как в домонослойной области, так и после его заполнения при $\sim 38 \text{ мг/г}$. Нижняя кривая на рис. 1 представляет аналогичную зависимость, но уже после двухнедельной выдержки образцов, предварительно насыщенных адсорбатом. Такая экспозиция приводит к заметному снижению степени десорбции при тех же величинах преадсорбции, что быть интерпретировано как усиление взаимодействия «адсорбат-адсорбент» и связано с хемосорбцией воды.

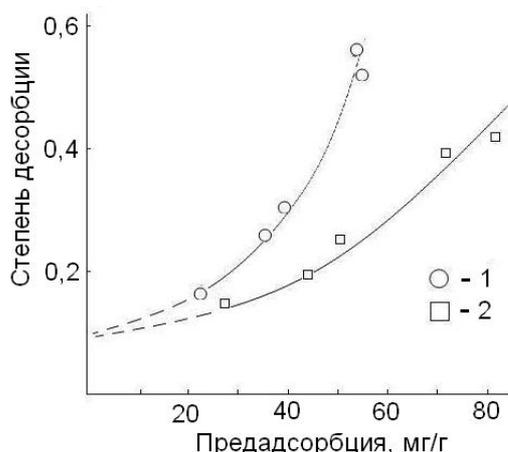


Рис. 1. Зависимость степени десорбции от величины преадсорбции сразу после насыщения (1) и после экспозиции (2)

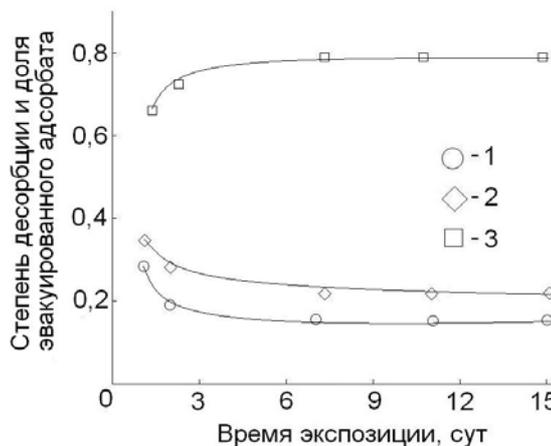


Рис. 2. Влияние продолжительности экспозиции на степень десорбции (1) и долю эвакуированного адсорбата при продувке (2) и термодесорбции (3)

Известно, что стадия физической адсорбции может предшествовать хемосорбции [6]. Например, в работе [1] было показано, что в проточной системе время полуотработки ГФГ по парам воды составляет 1-2 мин, тогда как завершение кинетического процесса регистрируется только через несколько часов. Можно полагать, что при гидратации гопкалита ГФГ происходит быстрая физическая адсорбция молекул воды, а затем медленная хемосорбция.

Кривые, изображенные на рис. 1, удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью

$$\left(\frac{a_{\text{дес}}}{a_{\text{адс}}} \right) = A \cdot e^{B \cdot \left(\frac{a_{\text{адс}}}{a_m} \right)},$$

где $a_{\text{адс}}$ – емкость монослоя, мг/г.

Соответственно, для исходного и экспонированного образцов величины предэкспоненциального множителя A составят 0,071 и 0,083; а значения B – 1,44 и 0,78. Очевидно, что коэффициент B характеризует кинетику десорбционного процесса – его значение для исходного образца вдвое выше. С другой стороны, предэкспоненциальный множитель отличается незначительно и, таким образом, может служить характеристикой общего свойства, присущего как исходному, так и экспонированному образцам. При продувке потоком сухого газа-носителя происходит эвакуация, в основном, физически адсорбированной воды. Придадим точке пересечения изображенных на рис. 1 кривых с осью ординат (при нулевой преадасорбции) физический смысл количества неудаляемого при продувке адсорбата и примем, что это хемосорбированная вода. Поскольку сходимость кривых при нулевой абсциссе удовлетворительная, то можно посчитать наше предположение корректным и по величине A оценить вклад хемосорбционного канала в гидратацию гопкалита, который составит $\sim 8\%$. А также констатировать, что эволюция системы «гопкалит-вода» при гидратации гопкалита ГФГ характеризуется усилением взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом.

Результаты исследования политермической кинетики, в целом, подтверждают сказанное выше. На рис. 2 приведены данные, отражающие количество эвакуированного адсорбата при продувке образцов при комнатной температуре, а также при термодесорбции в интервале температур от комнатной до 300 °С после преадасорбции, соответствующей монослойному заполнению. С увеличением продолжительности экспозиции степень десорбции при продувке при комнатной температуре снижается, но при этом растет степень десорбции при нагреве. Кроме того, экспозиция приводит к заметному смещению максимума на термодесорбционных кривых – со 120 до 130 °С. Наблюдаемые эффекты можно также связать с усилением связи адсорбат-адсорбент с течением времени. Вероятно, при гидратации гопкалита на поверхности адсорбента имеет место перегруппировка молекул адсорбата вследствие их поверхностной диффузии, обусловленной энергетической неоднородностью поверхности гопкалита. Результаты прямых измерений политермической кинетики, выполненные в настоящей работе, в качестве оценки вклада хемосорбционного канала в процесс гидратации дают величину $\sim 15\%$, которая выше, чем рассчитанная на основании данных изотермической кинетики при комнатной температуре. Это может быть обусловлено большей десорбцией физически адсорбированной воды из оксидной системы при термообработке. Полученные оценочные величины имеют один порядок и для кинетических результатов могут быть признаны удовлетворительными.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты по кинетике десорбционных процессов в системе «гопкалит-вода» дополняют и расширяют современные представления о физической химии данной системы. Можно считать установленным, что при гидратации гопкалита ГФГ с течением времени после быстрой стадии физической адсорбции происходит медленный процесс хемосорбции воды, сопровождаемый усилением взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Вклад хемосорбционного канала в процесс гидратации составляет 8-15 %.

Заключение

Эволюция системы «гопкалит-вода» при гидратации гопкалита ГФГ включает быструю стадию физической адсорбции и медленную стадию хемосорбции, характеризующуюся усилением связи адсорбат-адсорбент. Полученная на основании различных методов оценка вклада хемосорбционного канала в гидратацию гопкалита составляет 10-15 %.

Список литературы

1. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М. и др. Кинетические адсорбционные характеристики системы «гопкалит-вода» // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: М-лы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых (26-30 апреля 2010 г., Москва-Клязьма.) – М.: ИФХ РАН, 2010. – С. 142.
2. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М. и др. К вопросу о хемосорбции паров воды на гопкалите // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: М-лы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых (26-30 апреля 2010 г., Москва-Клязьма.) – М.: ИФХ РАН, 2010. – С. 143.
3. Аникин С.К., Васильев Н.П., Киреев С.Г. и др. Способ получения катализатора окисления оксида углерода. Пат. РФ 2083279. В 01 J 23/889, 37/04 // (В 01 J 23/889, 101:64). Оpubл. 10.07.97. Бюл. № 19.
4. Киреев С.Г., Ткаченко С.Н., Мухин В.М., Дворецкий Г.В. Адсорбция паров воды на марганецоксидных катализаторах // Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции: Труды Всероссийского семинара (23-27 июня 2003 г., Ивановский химико-технологический университет, г. Иваново, г. Плёс.) - Иваново. 2003. – с. 8-10
5. Гольбрайх З.Е. Двуокись марганца как адсорбент // В кн: Активная двуокись марганца. – Л.: ОНТИ-Химтеорет. 1937. – с. 124-162.
6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.

Сотникова Наталья Ивановна – мл. научный сотрудник лаборатории ОАО ЭНПО «Неорганика», Электросталь, тел. (49657) 5-95-22

Киреев Сергей Георгиевич – к.х.н., научный сотрудник лаборатории ОАО ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Мухин Виктор Михайлович – д.т.н., профессор, начальник лаборатории ОАО ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Ткаченко Сергей Николаевич – д.х.н., профессор каф. физической химии Хим. ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Sotnikova Natalia I. – junior research assistant of the Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal, (49657) Automatic Electronic Exchange, 2-62, 2-19 e-mail: n.sotnikova@mail.ru

Kireev Sergey G. – candidate of chemical science, research assistant of the laboratory, Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal

Mukhin Victor M. – Doctor of Technical Science, professor, head of the laboratory, Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal

Clushin Vitaly N. – Doctor of Technical Science, professor, the head of the department at the Russian Chemical Technological University after D.I. Mendeleev, Moscow

Tkachenko Sergey Nickolaevich – Doctor of Technical Science, professor of the department of physical chemistry at the chemical faculty of the Moscow State University after M.V. Lomonosov, Moscow
